

Negative und positive Ionen in Benzol/Chlorbenzol/Sauerstoff-Niederdruckflammen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Jörg Dennebaum
aus Dernbach

Berichterstatter: Prof. Dr. K.-H. Homann

Mitberichterstatter: Prof. Dr. J. J. Veith

Tag der Einreichung: 17.05.2001

Tag der mündlichen Prüfung: 09.07.2001

Darmstadt 2001

D17

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1996 bis Mai 2001 am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Professor Dr. K.-H. Homann angefertigt.

Herrn Professor Homann danke ich für die beispielhafte Betreuung dieser Arbeit.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, sowie allen Mitarbeitern der Werkstätten des Fachbereichs, möchte ich an dieser Stelle für ihre Hilfsbereitschaft und die freundliche Zusammenarbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole	3
1 EINLEITUNG	4
1.1 Motivation und Aufgabenstellung.....	4
1.2 Prinzip der Meßmethode	6
2 EXPERIMENTELLER TEIL	7
2.1 Brennkammer und Brenner	7
2.2 Probennahme	9
2.3 Massenspektrometer und Reflektron	11
2.4 Datenerfassung	12
2.5 Auswertung der Flugzeitspektren.....	13
2.6 Fehlerbetrachtung	14
3 IN FLAMMEN AUFTRETENDE VERBINDUNGEN	15
4 IONEN IN FLAMMEN	19
4.1 Allgemeines	19
4.2 Bildung positiver Ionen.....	19
4.3 Bildung negativer Ionen.....	20
4.4 Identifizierung sauerstoffhaltiger Verbindungen und der PAH.....	22
5 SAUERSTOFFHALTIGE VERBINDUNGEN.....	28
5.1 Negative sauerstoffhaltige Ionen	28
5.1.1 Chloreinfluß.....	33
5.2 Positive sauerstoffhaltige Ionen.....	36

6	POLYZYKLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAH)	38
6.1	Reaktionen der PAH	38
6.2	PAH in ionischer Form	41
6.2.1	Negative PAH-Ionen.....	44
6.2.1.1	Brenner-Abstandsprofile negativer PAH-Ionen	45
6.2.1.2	Wasserstoffgehalt negativer PAH-Ionen	48
6.2.1.3	Einfluß des Chlorbenzolzusatzes	50
6.2.2	Positive PAH-Ionen	54
6.2.2.1	Brenner-Abstandsprofile positiver PAH-Ionen	58
6.2.2.2	Wasserstoffgehalt positiver PAH-Ionen	60
6.2.2.3	Einfluß des Chlorbenzolzusatzes	69
6.2.3	Vergleich positiver und negativer PAH-Ionen	77
7	FULLERENE	79
7.1	Einführung	79
7.2	Negative Fulleren-Ionen	79
7.2.1	Einfluß des Chlorbenzolzusatzes	84
7.3	Positive Fulleren-Ionen	86
7.3.1	Einfluß des Chlorbenzolzusatzes	91
7.3.2	Vergleich mit den PAH.....	98
7.4	Anmerkungen zum Fullerenbildungsmechanismus	98
8	CHLORIERTE VERBINDUNGEN	101
9	ZUSAMMENFASSUNG	103
10	ANHANG	107
	LITERATURVERZEICHNIS	109

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

A	präexponentieller Faktor
b	horizontale Position der Sondenspitze bezüglich der Flammenmitte
C/O	C/O-Verhältnis des Brennstoffgemisches
E_A	Aktivierungsenergie [kJ mol^{-1}]
E_{EA}	Elektronenaffinität [eV]
EU	Europäische Union
h	Abstand vom Brenner [mm]
H/C	H/C-Verhältnis im Brenngas der Flamme
Int.	Intensität [counts]
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
LD_{50}	letale Dosis [μg Substanz pro kg Körpergewicht], in 50 % aller Fälle zum Tode führend
m	Teilchenmasse [u]
PAH	p olycyclic a romatic h ydrocarbons (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe)
p	Druck [mbar]
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K]
U	Spannung [V]
v_u	Anströmgeschwindigkeit des unverbrannten Gasgemisches [cm s^{-1}]

1 Einleitung

1.1 Motivation und Aufgabenstellung

Mit dem zunehmenden Müllaufkommen der letzten Jahrzehnte wird die Beantwortung der Frage, wie die anfallenden Abfallstoffe möglichst umweltschonend zu beseitigen oder zu verwerten sind, immer dringlicher. Zunehmende Raumnot auf Deponieplätzen macht immer mehr die Suche nach Alternativen für diese, seit langem praktizierte Methode der Müllentsorgung notwendig. Als eine brauchbare Alternative hat sich die Müllverbrennung als eine wichtige Möglichkeit zur Beseitigung nicht verwertbarer umweltschädlicher Abfallstoffe etabliert.¹ Dabei birgt nicht nur die Verbrennung von Industrieabfällen, sondern auch die von gewöhnlichem Hausmüll, welcher Chlor in Form von PVC oder anderen Polymeren enthält, die Gefahr der Bildung von z. T. extrem toxischen Substanzen, wie etwa die unter dem Namen Dioxine bekannten polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (der LD₅₀-Wert von 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-Dioxin beträgt 1,0 µg kg⁻¹) oder die ebenfalls hoch toxischen polychlorierten Biphenyle und Dibenzofurane.

Da die Bildung dieser Verbindungen aus verständlichen Gründen in höchstem Maße unerwünscht ist, ist man bemüht, die Reaktionsmechanismen, die zur Bildung dieser Spezies führen, aufzuklären, um dann deren Bildung während der Verbrennung durch eine gezielte Prozeßführung zu minimieren oder, wenn möglich, ganz zu vermeiden.

Zahlreiche Untersuchungen mit dem Ziel, ein genaueres Verständnis der chemischen Prozesse in chlordotierten Flammen zu erlangen, sind bereits durchgeführt worden – allerdings ist man noch weit von einem detaillierten Verständnis der Bildungs- und Abbauprozesse der hochtoxischen Dioxine entfernt, welches notwendig ist, um deren Konzentration in den Abgasen der Müllverbrennungsanlagen, z. B. durch gezielte Verringerung der Konzentrationen der Vorläufermoleküle, herabzusetzen.² Auf der anderen Seite wird es, insbesondere nach den neuen, vom Europaparlament zugestimmten Richtlinien zum Ausstoß von Giftstoffen aus Müllverbrennungsanlagen in der EU, immer dringlicher, Verbrennungsprozesse so zu führen, daß die Abgase möglichst schadstoffarm sind.

Neben der Klasse der Dioxine sind auch andere Substanzklassen, wie die der PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), bei der Untersuchung von Verbrennungsprozessen von Interesse, da viele ebenfalls als Schadstoffe mit toxischen, karzinogenen und mutagenen Eigenschaften einzustufen sind (z. B. Benzo[*a*]pyren³ und Fluoranthren⁴). PAHs gelten daneben als Vorläufermoleküle für die Ruß- und Fullerenbildung. Aus diesem Grund ist auch diese Substanzklasse Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.^{5,6}

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Methode zur Untersuchung des Reaktionsgeschehens in einer Flamme basiert auf einer on-line-Untersuchung natürlicher Flammenionen in laminaren, brennerstabilisierten Niederdruckflammen mittels Flugzeit-Massenspektrometrie. Dabei können die Ionen, wie in früheren Untersuchungen gezeigt wurde, als Sonde für das Verhalten der ungeladenen Verbindungen dienen.⁷ (Ein ausführlicher Übersichtsartikel über Ionen in Flammen findet sich bei Fialkov.⁸)

Der Vorteil der Ionen liegt dabei in ihrem sehr empfindlichen Nachweis – die Nachweisgrenze liegt im ppt-Bereich. In Anbetracht des aufzuklärenden Mechanismus der Dioxinbildung sind insbesondere sauerstoffhaltige Moleküle von Interesse. Diese weisen eine vergleichsweise hohe Elektronenaffinität auf und sollten sich aus diesem Grund sehr sensitiv als negative Ionen nachweisen lassen.^{39,15} Da die Addition von Chlor erwartungsgemäß die Elektronenaffinität solcher Verbindungen weiter erhöht, sollte ein sehr empfindlicher Nachweis chlorierter sauerstoffhaltiger Verbindungen ebenfalls möglich sein.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung der Veränderungen in der Flammenchemie bei Chlorzusatz. (Als Additiv wird hierbei das Chlorbenzol gewählt.) Bereits lange Zeit von Interesse ist der allgemein bei Zusatz von Halogenen beobachtete inhibierende Effekt⁹, welcher auch in dieser Arbeit näher betrachtet wird. Bei diesem Effekt, der schon 1956 von Garner et al.¹⁰ untersucht wurde, handelt es sich um eine durch den Zusatz von Halogenen beobachtete Verlangsamung der laminaren Flammengeschwindigkeit bedingt durch eine Herabsetzung der Konzentration der aktiven Spezies wie H, OH und O.¹¹

Weiterhin sollen Änderungen in der Bildung und dem Abbau der einzelnen Substanzklassen unter Chlorzusatz untersucht werden. Erstmals wird in dieser Arbeit auch eine systematische Untersuchung des Chloreinflusses auf die Klasse der Fullerene anhand ihrer negativen und positiven Ionen dargestellt.

Ein besonderes Augenmerk dieser Arbeit gilt auch dem direkten Vergleich negativer und positiver Ionen und – soweit entsprechende Messungen vorhanden – auch dem Vergleich mit neutralen Verbindungen. Dabei soll untersucht werden, in wie weit das Verhalten der negativen Ionen von denen der positiven abweicht, und ob negativ geladene Ionen, ebenso wie die positiven, als Sonde für das Verhalten der Neutralteilchen herangezogen werden können.

1.2 Prinzip der Meßmethode

Die in einer Flamme durch die dort ablaufenden Reaktionsprozesse gebildeten Verbindungen sind in erster Linie ungeladene Verbindungen und deren Radikale. Zu einem geringen Bruchteil liegen die Reaktionsprodukte intermediär auch in geladener Form als negative und positive Ionen vor. Das Verhältnis der Ionenkonzentration zur Konzentration elektrisch neutraler Teilchen beträgt je nach Brennstoff und Brennbedingungen $1 : 10^7$ bis $1 : 10^8$ oder kleiner. Mittels massenspektrometrischer Methoden lassen sich diese Ionen on-line in der Flamme nachweisen und so Informationen über das Auftreten bestimmter Zwischenprodukte und über die Reaktionsabläufe erhalten. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Flammen sind vorgemischte laminare Benzol/Sauerstoff-Niederdruckflammen, welche in einem hohen Maße aromatische Nebenprodukte ausbilden. Die Vorteile solcher Flammen liegen darin, daß es sich um ein eindimensionales, strömungstechnisch einfaches System handelt, und daß man es mit einer stationär brennenden Flamme zu tun hat, in der sich schnell konstante Konzentrationsverhältnisse einstellen (reproduzierbare Messungen). Um die sehr schnellen Reaktionsabläufe in der Flamme besser studieren zu können, wird die Flamme bei einem verminderten Druck von 27 mbar gebrannt. Dadurch erreicht man eine Verlangsamung des Reaktionsgeschehens und eine Aufweitung der Reaktionszonen, welche dann leichter apparativ zugänglich sind. Die untersuchten Flammen werden auf einem Sinterplattenbrenner stabilisiert. Über ein System von Sonde und Skimmer wird ein Molekularstrahl aus den Flammengasen abgesaugt, welcher nach Durchtritt durch eine Blende in ein gepulstes Beschleunigungssystem gelangt. Dort werden die Flammenionen in Richtung des Flugzeitmassenspektrometers abgelenkt. Der Brenner ist in seiner Höhe verstellbar, wodurch die Flammengasproben in verschiedenen Abständen vom Brenner h abgesaugt werden können. Dadurch ist es möglich, die Intensitäten ionischer Verbindungen in verschiedenen Abständen vom Brenner zu bestimmen und somit „Intensitäts-Brennerabstands-Profil“ (kurz: Profile) aufzunehmen. Diese können dann zur Interpretation der Reaktionsabläufe in der Flamme herangezogen werden.

2 Experimenteller Teil

2.1 Brennkammer und Brenner

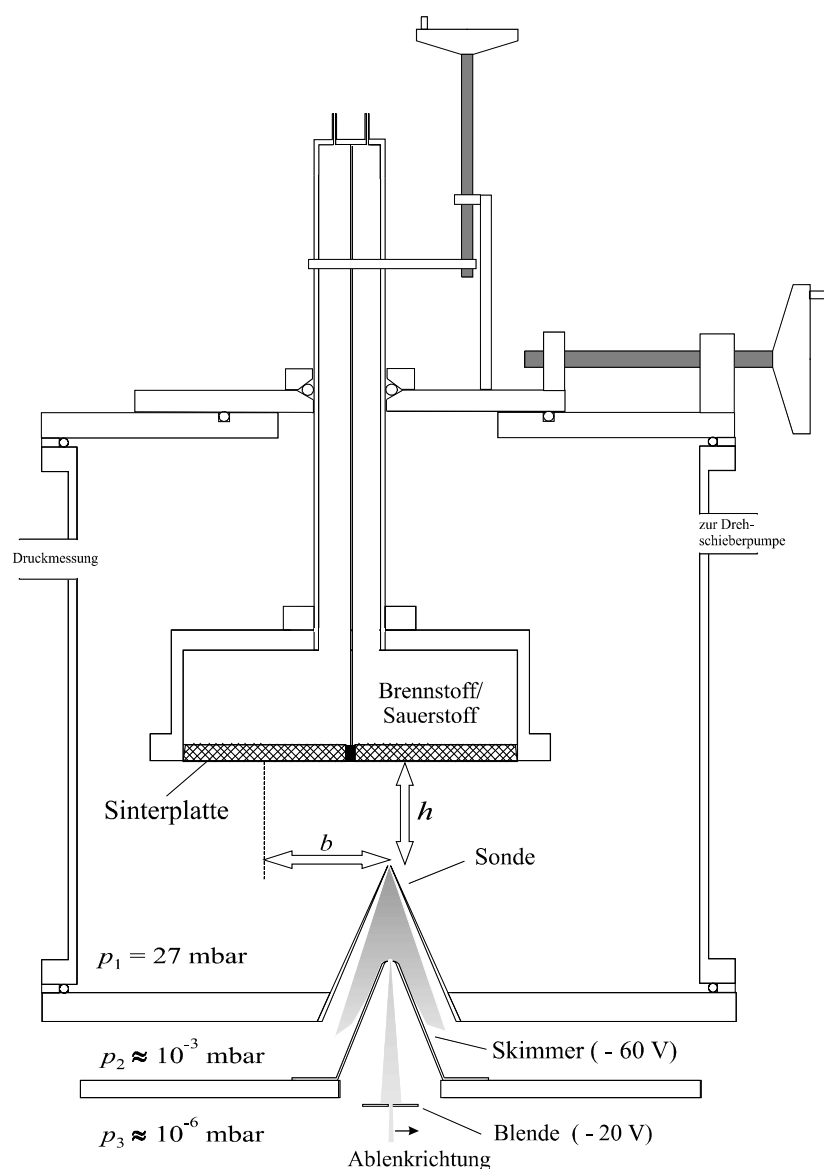


Abbildung 2.1: Brennkammer und Brenner. Die angegebenen Spannungen gelten für den Nachweis positiver Ionen.

Die in Abbildung 2.1 dargestellte Brennkammer ist ein zylinderförmiges, evakuierbares Stahlgehäuse mit einer Höhe von 24 cm und einem Innendurchmesser von 26 cm. Darin eingelassen ist ein vertikal und horizontal verschiebbarer Sinterplattenbrenner. Dieser

besteht aus zwei rechteckigen, wassergekühlten Sinterplatten (Siperm B 120, Thyssen Edelstahlwerke AG, Dortmund) mit einer Fläche von jeweils ($5 \cdot 7 = 35 \text{ cm}^2$). Durch getrennte Gaszuführungen ist es möglich, zwei verschiedene Gasgemische nebeneinander strömen bzw. brennen zu lassen. Durch die vertikale Verschiebbarkeit des Brenners lassen sich die bereits erwähnten Intensitäts-Brennerabstands-Profile aufnehmen, während durch die horizontale Verschiebbarkeit auch die kühleren Randzonen der Flamme untersucht werden können.

Die Dosierung des Brennstoffgemisches erfolgt über ein dreistufiges Verdampfer-Sättiger-System. (Für eine detaillierte Beschreibung siehe Hebgen.¹²) Dabei wurde ein Sauerstoffstrom ($> 99,998 \%$, Firma Messer Griesheim) durch zwei Verdampferstufen und eine Sättigerstufe mit Benzol (Carl Roth GmbH, $99,7 \%$) beladen. Zu dem Benzol/Sauerstoffstrom wird ein zweiter Sauerstoffstrom zudosiert, um das gewünschte Gemischverhältnis einzustellen. In einem zweitem, zweistufigen Verdampfer wird ein Sauerstoffstrom mit Chlorbenzol (Fluka, $99,5 \%$) beladen und dem Benzol/Sauerstoff-Gemisch zugeführt.

Um den möglichen Einfluß der Brennoberfläche zu untersuchen, der sich z. B. durch katalytische Oberflächenreaktionen äußern könnte, wurden zusätzliche Experimente an einem sogenannten Düsenbrenner durchgeführt. Bei dieser Brennerkonstruktion wurde ein Metallrohr (Innendurchmesser ca. 5 mm) mittig in einen runden Sinterplattenbrenner eingelassen. (Durchmesser der Sinterplatte 75 mm .) Durch dieses Rohr strömte das Brennstoff/Sauerstoff/Inertgas-Gemisch mit einer sehr hohen Anströmgeschwindigkeit ($v_u = 150$ bzw. 250 cm/s), der Brennkammerdruck war ebenfalls 27 mbar . (Der Zusatz von Inertgas war dabei notwendig, um die hohen Anströmgeschwindigkeiten zu erzielen.) Zur Stabilisierung der sich ausbildenden Jet-Flamme wurde auf dem runden Brenner eine magere Benzolflamme gebrannt. Die Messung der Ionenintensitäten erfolgte dann im Zentrum der Jet-Flamme. (Eine detaillierte Beschreibung dieses Brenners findet sich bei Fialkov¹³.) Dieser Brenner ist in Abbildung 2.2 skizziert.

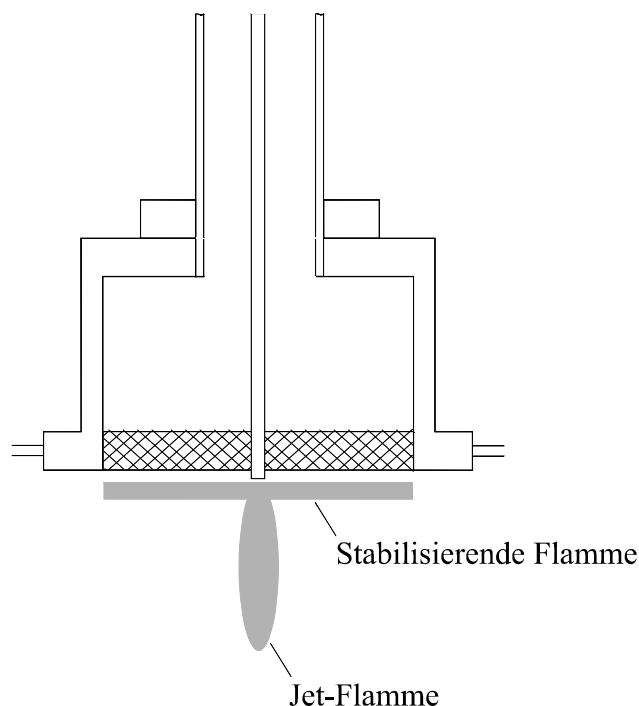


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Düsenbrenners.

Als Brennstoff wurde in dieser Arbeit ein Benzol/Sauerstoffgemisch gewählt, um die Vergleichbarkeit zu früheren Messungen zu gewährleisten. Die im folgenden angestellten Überlegungen stützen sich in erster Linie auf eine Benzolflamme mit einem C/O-Verhältnis von 0,72 und einer Anströmgeschwindigkeit von 42 cm s^{-1} . Der Brennkammerdruck betrug dabei 27 mbar. Bei der chlordotierten Flamme wurden 10 % des Benzolanteils durch Chlorbenzol ersetzt. Im folgenden wird zur Bezeichnung der Flamme eine Kurzschreibweise eingeführt. So wird die chlordotierte Flamme folgendermaßen notiert: Benzol/0,72/42/27/10 % Chlorbenzol.

2.2 Probennahme

Die Probennahme (siehe Abbildung 2.3) erfolgt, indem die Flammengase durch eine Sonde in eine Zwischenvakuumkammer ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) hinein expandieren. Dabei werden die schnell ablaufenden Reaktionen durch adiabatische Expansion eingefroren. Die Sonde ist aus Cr-Ni-Stahl gefertigt und liegt, um Oberflächenladungseffekte an der Sondenspitze zu vermeiden, auf Massepotential. Die Sondenwandstärke beträgt ca. 1 mm, ist an der Sondenspitze aber deutlich geringer. Der Kegelwinkel beträgt 45° . Der Durchmesser der Sondenöffnung beträgt 0,5 mm.

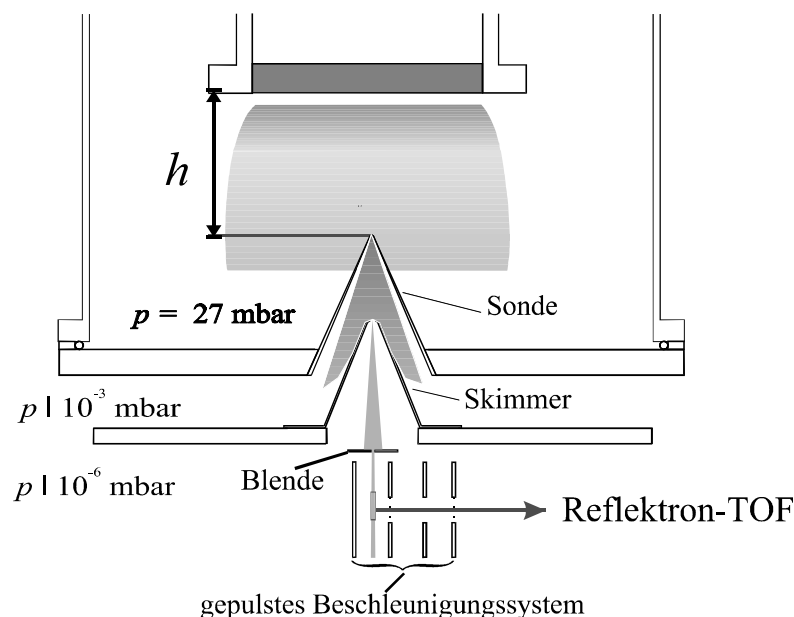


Abbildung 2.3: Laminare Niederdruckflamme und Probennahme.

Mittels eines Skimmers in Form eines Rechteckpyramidenstumpfes (Öffnung 0,85 mm x 7,35 mm) wird ein stoßfreier Molekularstrahl aus dem Gasstrahl herausgeschält, welcher durch eine Blende (Öffnung 1,0 mm x 12 mm) in das Hochvakuum (ca. 10^{-6} mbar) gelangt. Sehr schnelle Ionen/Molekülreaktionen können zwar noch vereinzelt ablaufen, bimolekulare Molekül-Radikal-Reaktionen treten allerdings wegen der geringen Anzahl der Stöße in dem Molekularstrahl kaum auf.¹⁵

Der Molekularstrahl gelangt in ein gepulstes Beschleunigungssystem (siehe Abbildung 2.4), durch welches die Ionen, senkrecht zu ihrer ursprünglichen Flugrichtung, in das Flugzeitmassenspektrometer hinein mit einer Ziehspannung von 270 V und einer Frequenz von 3 kHz beschleunigt werden. Eine nochmalige Beschleunigung erfolgt durch die am Abschlußgitter anliegende, nichtgepulste Spannung von 2000 V. Durch die zwischen dem Beschleunigungsgitter und dem Abschlußgitter eingefügte Lochblende erhält man eine Ionenlinse, welche durch die daran anliegende regelbare Spannung ebenso wie durch die an Skimmer, Blende, Rückplatte und Lochblende anliegenden Spannungen eine Fokussierung des Ionenstrahls ermöglicht. Um die Flugrichtung der Ionen in horizontaler und vertikaler Richtung zu korrigieren, sind nach dem Abschlußgitter zwei hintereinander liegende Ablenkvorrichtungen angebracht. Es handelt sich dabei um jeweils zwei gegenüberliegende parallele Metallplatten mit regelbarem Potential.

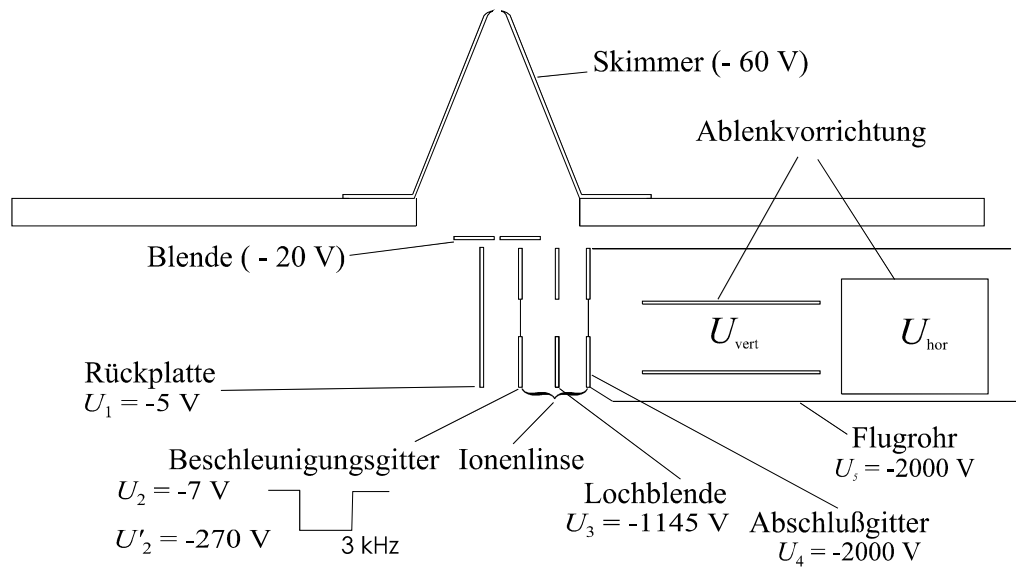


Abbildung 2.4: Gepulstes Beschleunigungssystem. Spannungen dargestellt für den Nachweis positiver Ionen.

2.3 Massenspektrometer und Reflektron

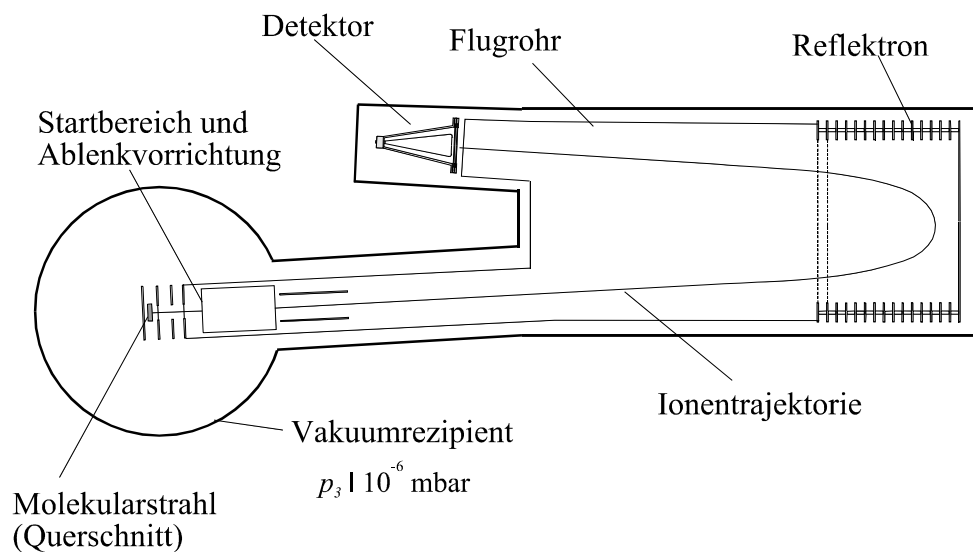


Abbildung 2.5: Aufsicht Massenspektrometer.

Bei dem eingesetzten Massenspektrometer handelt es sich um ein Flugzeitmassenspektrometer mit Reflektron, welches an dieser Stelle nur kurz beschrieben werden soll. Eine detaillierte Beschreibung findet sich bei Bachmann¹⁵. Eine schematische Aufsicht ist in Abbildung 2.5 zu sehen.

Nachdem die Ionen aus der Ablenkvorrichtung heraus beschleunigt worden sind, durchlaufen sie zuerst eine beschleunigungsfreie Strecke von 938 mm, bis sie in das Reflektron gelangen. Im Reflektron, das als zeitfokussierender Ionenspiegel wirkt, werden die Ionen umgelenkt und durchlaufen danach eine weitere feldfreie Strecke von 471 mm. (Über detaillierte Eigenschaften eines Flugzeitmassenspektrometers mit Reflektron siehe Boesl¹⁴.) Auf den letzten 9 mm ihrer Flugbahn werden die Ionen nochmals beschleunigt und treffen mit einer Energie von ca. 3,2 keV auf den Detektor auf. Bei dieser Energie wurde keine Massenabhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit der Ionen in einem Massenbereich von 12 u bis ca. 4000 u festgestellt.¹⁵ Bei dem Detektor handelt es sich um einen Channelplate-Detektor (MCP 3040, Firma Galileo-Optics Corporation, Sturbridge, Massachusetts, USA), dessen Funktionsweise bei Wiza¹⁶ beschrieben ist. Die Auflösung des verwendeten Massenspektrometers beträgt $(m/\Delta m)_{50\%} \approx 1700$ für $m = 720$ u.

2.4 Datenerfassung

In Abbildung 2.6 ist das Blockschaltbild der Meßelektronik wiedergegeben:

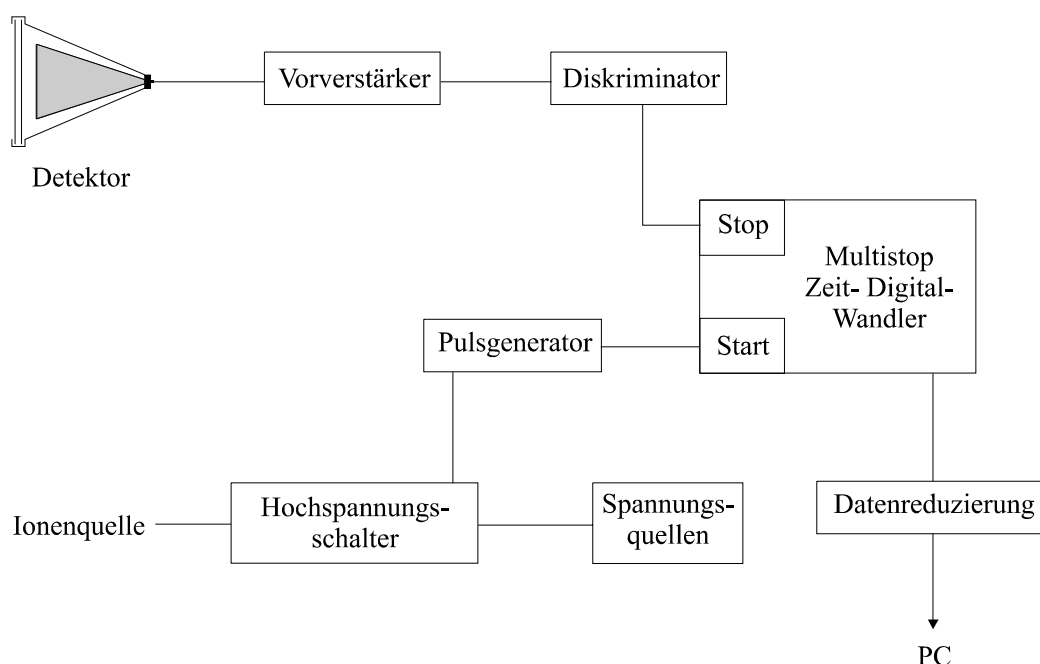


Abbildung 2.6: Blockschaltbild der Meßelektronik.

Über einen von einem Pulsgenerator (Digital Delay/Pulse Generator DG535, Stanford Research Systems, Sunnyvale, USA) gesteuerten Hochspannungsschalter (Gegenkontakt-Hochspannungsschalter GHTS 60, Firma Behlke, Frankfurt) wird ein Spannungsimpuls von 270 V an das Ziehgitter der Ionenquelle geschickt. Der Pulsgenerator sendet nach 120 ns ein Startsignal an den Multistop Zeit-Digital-Wandler (Multistop-TDC

CTN-M2, Institut de Physique Nucléaire, Orsay, Frankreich). Trifft ein Ion auf den Detektor, wird der erzeugte Spannungsimpuls über einen Vorverstärker verstärkt, durch einen Diskriminator auf NIM-Normhöhe (– 800 mV) gebracht und an den Multistop weitergeleitet. Dieser mißt die Zeiten zwischen dem Startsignal und den durch das Auftreffen der Ionen auf den Detektor ausgelösten Stopimpulsen. Die auf diese Weise gewonnene Flugzeiten werden zur Datenkomprimierung (TMS-O, Institut de Physique Nucléaire, Orsay, Frankreich) weitergegeben und die Daten über eine spezielle Einschubkarte (HPC-1, Programm DMI 400 Version 4.15, Institut de Physique Nucléaire Orsay, Frankreich) an einen Personal Computer weitergegeben. Dort werden diese dann gespeichert und sind als Flugzeitspektren auf dem Bildschirm auswertbar. (Eine detailliertere Beschreibung der Datenerfassung findet sich bei Weilmünster¹⁷ und Bachmann¹⁵.)

2.5 Auswertung der Flugzeitspektren

Unter idealen Bedingungen ergibt sich die Masse m einer Verbindung aus der entsprechenden Flugzeit t über die Beziehung

$$m = a \cdot t^2 \quad (a = \text{const.})$$

Nun stellt das verwendete Massenspektrometer kein ideales System dar, und es ist deshalb ein Polynom dritten Grades zur Errechnung der Masse notwendig. Die Koeffizienten des Polynoms lassen sich über eine Kalibrierung des Flugzeitspektrums erhalten. Dabei wird das Spektrum mit einem bekannten verglichen und einige Flugzeiten den entsprechenden Massen zugewiesen. Dies geschieht mit Hilfe eines bei Weilmünster¹⁷ beschriebenen Auswertungsprogramms „FlamePlus“. Aus dieser Kalibrierung errechnet dieses Programm anschließend die Koeffizienten. Bei der Zuweisung der gespeicherten Flugzeiten zu einer Masse werden die Flugzeiten zu Bereichen zusammengefaßt und einer Masse zugeordnet. Diese Flugzeitbereiche erkennt man in Abbildung 2.7 anhand der eingezeichneten Balken.

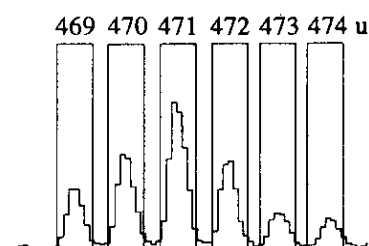


Abbildung 2.7: Spektrumsausschnitt aus dem Programm „FlamePlus“.¹⁷

So repräsentiert ein grau hinterlegter Balken den Flugzeitbereich, dessen Inhalte aufsummiert und einer Masse zugeordnet werden. Anschließend wird eine ¹³C-Isotopen-

korrektur durchgeführt. Man rechnet dabei alle Intensitäten auf diejenigen um, die man erhalten würde, wenn alle Kohlenwasserstoffe ausschließlich aus ^{12}C bestehen würden. Für eine detailliertere Beschreibung der Auswertung der Massenspektren siehe Weilmünster¹⁷.

2.6 Fehlerbetrachtung

Die bei dieser Methode auftretenden Fehler werden im folgenden kurz beschrieben. Die Einführung einer Sonde zur Absaugung von Flammgasen führt zu einer lokalen Absenkung der Flammentemperatur, welche sich ca. zehn bis zwölf Sondenlochdurchmesser in Richtung des Brenners erstreckt.¹⁸ Unter Verwendung einer mit einer Glanzplatinsschicht überzogenen Quarzglassonde wurde ein Temperaturabfall von ca. 200 K gemessen.¹⁸ Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Cr-Ni-Stahl-Sonde führt, bedingt durch die höhere Wärmeleitfähigkeit des Materials, vermutlich zu einer etwas höheren Temperaturabsenkung. Die Temperatur an der Stelle der Absaugung ist also um etwas mehr als 200 K geringer anzunehmen, als es der tatsächlichen Flammentemperatur entspricht.

Bei dem zweistufigen Chlorbenzolverdampfer kommt es zu Temperaturschwankungen von $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und es ergibt sich ein Fehler in der Chlorbenzol-Dosierung von ca. 5 %. Der Brennerabstand kann mit einer Genauigkeit von 0,5 mm eingestellt werden.

Bei der Bestimmung der Intensitäten mit Hilfe der Balkenmethode ist lediglich bei den Fullerenen mit einem signifikanten Fehler zu rechnen. Dieser ergibt sich aus der Tatsache, daß die Basisbreite der Signale größer ist als die Breite der Balken, in welchen die Signalintensitäten aufsummiert werden. Dieser Effekt tritt allerdings nur bei Massen mit sehr hohen Intensitäten auf, wie sie bei den Fullerenen vorliegen. Bei den PAH ist in dem untersuchten Massenbereich (bis 1000 u) nicht mit einem nennenswerten Fehler zu rechnen.

3 In Flammen auftretende Verbindungen

Abbildung 3.1 zeigt die Edukte und die Hauptprodukte einer brennstoffreichen Benzol/Sauerstoff-Flamme und deren Profilverläufe.

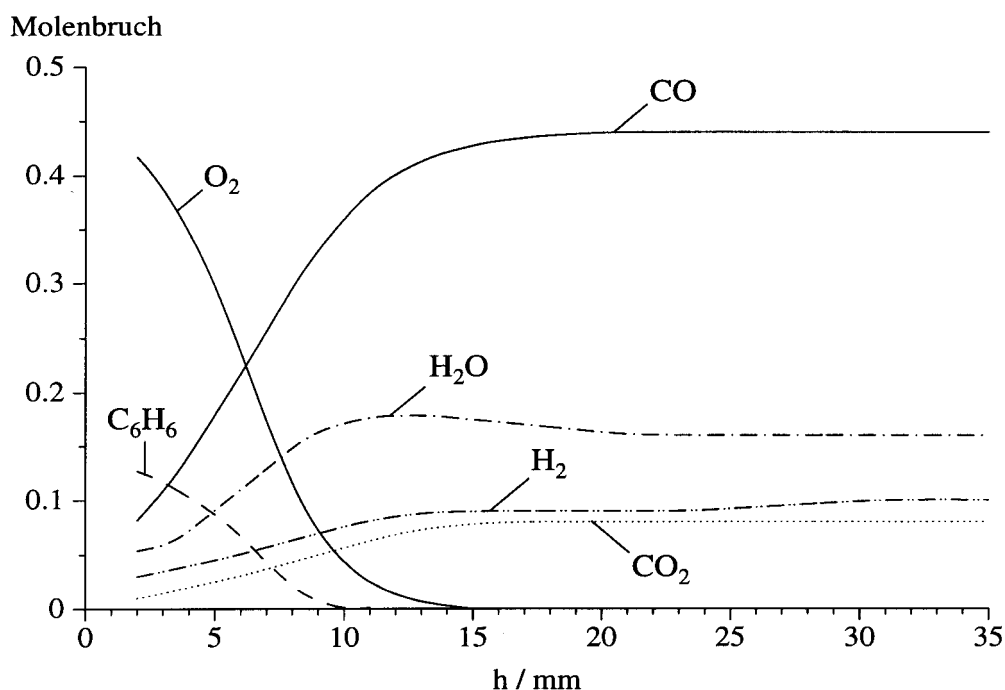


Abbildung 3.1: Profile der Edukte und Hauptprodukte einer Benzol/Sauerstoff-Flamme. Entnommen aus Ref.^{44,45}. Benzol/0,72/50/27/30% Ar.

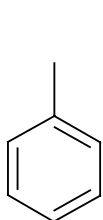
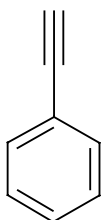
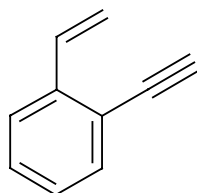
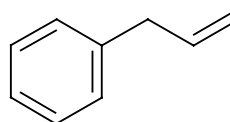
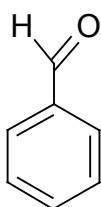
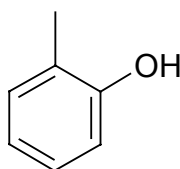
Neben diesen Hauptprodukten existiert in brennstoffreichen Kohlenwasserstoff/Sauerstoff-Flammen eine Vielzahl verschiedener Spezies, die in teilweise nur sehr geringen Konzentrationen auftreten. Dabei hängt die Zusammensetzung des Flammengases sehr stark vom Brennerabstand ab. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die verschiedenen Verbindungen gegeben werden.

Monozyklische Aromaten

Unter den monozyklischen Aromaten sind vor allen Dingen das Benzol und seine Derivate, wie z.B. Toluol, Styrol, Ethinylbenzol oder Benzaldehyd zu nennen. Dabei findet sich nahe am Brenner das Benzol, da es als Brennstoff eingesetzt wurde, in sehr hohen Konzentrationen. Mit größer werdendem Brennerabstand und steigender Flammentemperatur kommt es zu einem raschen Abbau des Benzols. Dieser Abbau des Benzols wird vor allen Dingen durch den Angriff von H- oder OH-Radikalen eingeleitet. Es kommt dabei unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms zur Ausbildung eines

Phenylradikals, welches dann oxidativ über die Zwischenstufe des resonanzstabilisierten Cyclopentadienylradikals zu C_4 bzw. C_2 -Einheiten abgebaut wird.

Nachfolgend sind einige in Benzol/Sauerstoff-Flammen detektierte monoaromatische Verbindungen aufgeführt.¹⁹

Toluol C_7H_8 Ethinylbenzol C_8H_6 *o*-Ethinylstyrol $C_{10}H_8$ Allylbenzol C_9H_{10} Benzaldehyd C_7H_6O *o*-Kresol C_7H_8O

PAH

Bei den PAHs (**p**olycyclic **a**romatic **h**ydrocarbons) handelt es sich um kondensierte aromatische Ringsysteme, welche in einem Massenbereich von 128 u (Naphthalin) bis hin zu mehreren Tausend atomaren Masseneinheiten auftreten. PAH bilden unter Flammenbedingungen vorzugsweise hochkondensierte Strukturen aus.²⁰ Strukturen mit langen Seitenketten oder langgestreckten Ringsystemen werden kaum beobachtet.²¹ Diese Strukturen der hochkondensierten aromatischen Ringsysteme ergeben sich aus thermodynamischen Berechnungen und Stabilitätsbetrachtungen.⁴⁹ Beispiele maximal kondensierter Strukturen sind z. B. das Coronen $C_{24}H_{12}$, oder größere Moleküle wie das Circum-Coronen $C_{54}H_{24}$ (siehe Abbildung 3.2). Diese hochkondensierten Strukturen zeichnen sich durch ein minimales H/C-Verhältnis aus. Wobei die Circum-Strukturen als Sonderfall anzusehen sind. Bei diesen Strukturen bildet nur ein einziges Strukturisomer die maximal kondensierte Anordnung aus, in den anderen Fällen finden sich mehrere Strukturisomere.⁴⁴

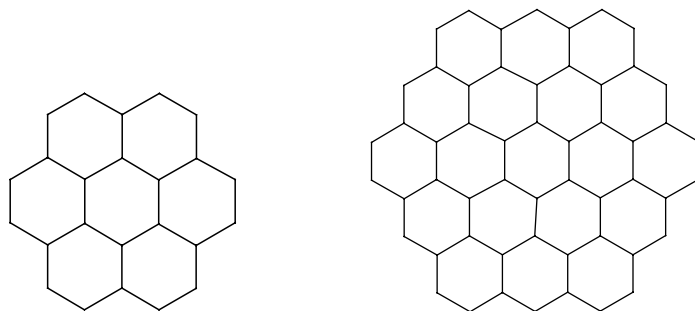


Abbildung 3.2: Beispiele für hochkondensierte PAH. Links: Coronen $C_{24}H_{12}$. Rechts: Circum-Coronene $C_{54}H_{24}$. (Die π -Elektronensysteme sind nicht eingezeichnet.)

Das H/C-Verhältnis erniedrigt sich weiter, wenn der PAH Fünfringe am Rand des Kohlenstoffgerüsts aufweist, oder über wasserstoffarme Seitenketten, wie z. B. Ethinyl-Gruppen verfügt. Neben diesen wasserstoffarmen Strukturen werden ebenfalls PAH gebildet, welche deutlich wasserstoffreicher sind. Diese weisen gestreckte Ringsysteme auf, wie z. B. das Benzo[*k*]fluoranthren $C_{20}H_{12}$ (Abbildung 3.3, links) und das $C_{25}H_{16}$ (Abbildung 3.3, Mitte) – oder wasserstoffreiche Seitengruppen, wie z. B. im Falle des Methylphenanthrens $C_{15}H_{12}$ (Abbildung 3.3, rechts).

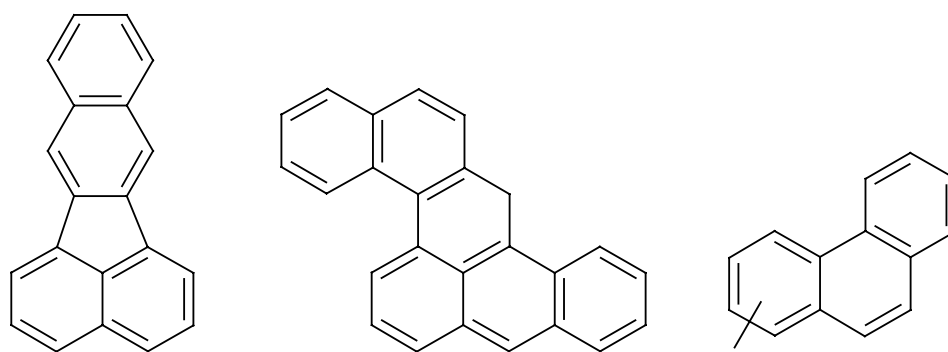


Abbildung 3.3: Beispiele für wasserstoffreiche PAH. Benzo[*k*]fluoranthren $C_{20}H_{12}$ (links), $C_{25}H_{16}$ (Mitte) und Methylphenanthren $C_{15}H_{12}$ (rechts).

Wasserstoffreiche PAH sind somit entweder PAH mit gering kondensierten Strukturen, es liegt ein Kohlenstoffgerüst mit vielen Buchten (siehe Abbildung 6.1) vor, oder es sind wasserstoffreiche Seitenketten vorhanden.

PAH können in die Klassen der geradzahligen PAH (gerade Anzahl von C-Atomen) und der ungeradzahligen PAH (ungerade Anzahl von C-Atomen) eingeteilt werden. Diese beiden Gruppen werden dann noch mal nach ihrem Wasserstoffgehalt unterschieden – in PAH mit geradem oder ungeradem Wasserstoffgehalt. Als Kurzdarstellung benutzt man die Buchstaben g (für gerade) und u (für ungerade). Ein PAH mit gerader

Kohlenstoffanzahl und ungerader Wasserstoffanzahl wird demnach als g,u-PAH bezeichnet. Ein besonderes Merkmal der PAH ist, daß sie im Massenspektrum in Gruppen von PAH mit gleicher Kohlenstoffanzahl und variierender Wasserstoffanzahl auftauchen. Darauf wird im Absatz 6.2.1 nochmals eingegangen.

Fullerene

Bei den Fullerenen handelt es sich um dreidimensionale, geschlossene Käfigstrukturen. Gemeinsames Bauprinzip der Fullerene ist dabei die Anzahl von 12 Kohlenstoff-Fünfringen und $(n/2 - 10)$ Sechsringen (n = Anzahl der Kohlenstoffatome im Fullerenegerüst). Die Strukturen der thermodynamisch stabilsten Fullerene C_{60} und C_{70} sind in Abbildung 3.4 gezeigt.

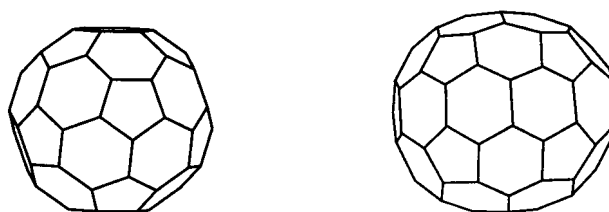


Abbildung 3.4: Fullerenstrukturen. Links C_{60} , rechts C_{70} .

Ruß

Hierbei handelt es sich um ebenfalls dreidimensionale Teilchen. Die Masse von Rußteilchen liegt zwischen 2×10^3 u und ca. 10^8 u. Rußteilchen sind aus graphitähnlichen Kohlenstoffschichten aufgebaut, welche ein loses Konglomerat bilden. Allerdings besteht Flammenruß nicht ausschließlich aus Kohlenstoff – so liegt bei jungen Rußteilchen ein atomares C/H-Verhältnis von ca. 3 vor.²²

Polyine

Neben den oben genannten zwei- und dreidimensionalen Strukturen liegen auch eindimensionale Strukturen in der Flamme vor. Es handelt sich hierbei um die Klasse der Polyine, welche durch die Summenformel $C_{2n}H_2$ charakterisiert sind und deren Kohlenstoffatome eine eindimensionale lineare Anordnung aufweisen. Man kann sie im Abgas brennstoffreicher Kohlenwasserstoffflammen bis zu einer Länge von 14 Kohlenstoffatomen nachweisen, wobei sie durch den Abbau der PAH und anderer Zwischenprodukte entstehen.

4 Ionen in Flammen

4.1 Allgemeines

In der Gasphase können Atome oder Moleküle auch als negative und positive geladene Ionen vorliegen.²³ Die in der Flamme vorliegenden Ionenkonzentrationen liegen dabei um einige Größenordnungen höher, als es einem thermischen Ionisationsgleichgewicht entsprechen würde. Für die Ionisation in Flammen sind also in erster Linie andere Prozesse verantwortlich. Es sind diese: Chemi-Ionisation, Stoßionisation und die Anlagerung freier Elektronen. Diese Prozesse werden im folgenden besprochen.

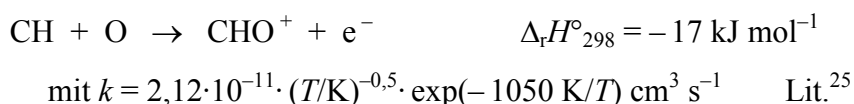
4.2 Bildung positiver Ionen

1. Chemi-Ionisation

Unter Chemi-Ionisation versteht man eine Vermehrung der elementaren Ladungsträger als Ergebnis der Bildung neuer chemischer Bindungen (Definition nach Fontijn). Diese Ionisation erfolgt nach dem allgemeinen Mechanismus



Dabei werden zuerst sogenannte Primärionen gebildet. Eine der wichtigsten Chemi-Ionisationsreaktionen für die Entstehung dieser Ionen wurde von Calcote vorgeschlagen:²⁴

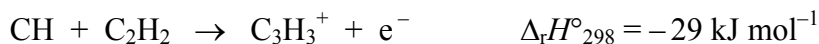


Als Variante dieser Reaktion wurde auch



von Calcote et al.²⁶ angegeben. Hierbei entsteht neben einem positiven Ion direkt ein negatives Ion.

Als zweitwichtigste Chemi-Ionisationsreaktion für die Bildung von Primärionen wurde von Knewstabb und Sugden die Reaktion



vorgeschlagen.^{27,38} (Die Reaktionsdaten für verschiedene elektronische Zustände des CH-Radikals können Lit.^{28, 29, 30, 31} entnommen werden.)

Es wird allgemein angenommen, daß Chemi-Ionisationsprozesse die Hauptquelle dieser Primärionen in der Chemilumineszenzzone stöchiometrischer Kohlenwasserstoffflammen sind.

Ausgehend von diesen Primärionen kommt es zu Protonenübertragungen auf Teilchen mit einer höheren Protonenaffinität.



2. Stoßionisation

Eine Stoßionisation läuft nach dem allgemeinen Mechanismus



ab und ist hauptsächlich für mit Alkalimetallsalzen dotierte Flammen von Bedeutung.

3. Thermische Ionisation

Diese Ionisation nach



spielt vermutlich nur für das Auftreten geladener Rußteilchen eine entscheidende Rolle. Da geladene Rußteilchen nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, wird an dieser Stelle auf Lit.⁸ für eine ausführliche Diskussion dieses Ionisierungsmechanismus verwiesen.

4.3 Bildung negativer Ionen

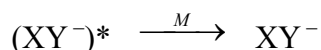
Die bisher besprochenen Prozesse führen in erster Linie zur Ausbildung positiver Ionen. Die Entstehung negativer Ionen geschieht über die Anlagerung der bei den oben genannten Ionisationsprozessen entstandenen freien Elektronen an neutrale Verbindungen:



Im Falle aromatischer Kohlenwasserstoffe geschieht dies durch die Aufnahme eines Elektrons in das tiefliegendste unbesetzte Molekülorbital (LUMO).³² Liegt dies energetisch tief genug, so kommt es zur Ausbildung eines stabilen negativen Radikalanions.

Nach Einfang des Elektrons können verschiedene Folgeprozesse ablaufen:

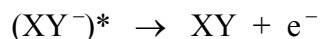
a) Stabilisierung durch Kollision (assoziative Elektronenanlagerung)



Die Gesamtreaktion kann dabei auch in einer direkten Dreikörperreaktion ablaufen:

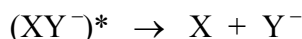


b) Spontane Abspaltung des Elektrons

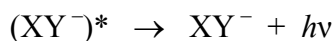


Die Lebenszeit für eine solche Elektronenabspaltung kann für größere Ionen einige μs betragen. Solche Ionen können dann aufgrund ihrer langen Lebensdauer massenspektrometrisch untersucht werden.

c) Dissoziation des Ions (dissoziative Elektronenanlagerung)



d) Strahlungsstabilisierung



Hierfür liegen fast keine Daten für Moleküle vor, es ist aber anzunehmen, daß diese Art der Stabilisierung langsam in Vergleich zu den anderen Prozessen ist.²³

Im Falle des in dieser Arbeit untersuchten Systems, einer laminaren Niederdruckflamme, hat man es überwiegend mit thermischen Elektronen ($E_{\text{kin}} = 0,03$ bis 1 eV) zu tun. Bei Elektronen dieser Energie ist die oben erwähnte assoziative Elektronenanlagerung ein effektiver Ionisierungsmechanismus.³³

Von Green³⁴ wurde für die assoziative Elektronenanlagerung die Reaktion



vorgeschlagen.

Für diese Reaktion wurde eine Geschwindigkeitskonstante von

$$k(300 \text{ K}) = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \quad \text{Lit.}^{35}$$

$$k(T) = 1,4 \cdot 10^{-29} \cdot (300 \text{ K}/T) \cdot \exp(-600 \text{ K}/T) \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \quad \text{Lit.}^{36}$$

und eine Gleichgewichtskonstante von

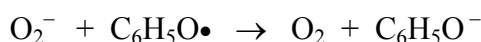
$$K(T) = 5,3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3 \cdot (300 \text{ K}/T)^{3/2} \cdot \exp(E_{\text{EA}}(\text{O}_2)/kT) \quad \text{Lit.}^{36}$$

mit

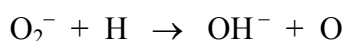
$$E_{\text{EA}}(\text{O}_2) = (0,43 \pm 0,02) \text{ eV} \quad \text{Lit.}^{35}$$

gefunden.

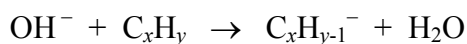
Nach der Bildung der Primär-Ionen kann es zu Ladungsübertragungsreaktionen auf andere neutrale Moleküle und Radikale kommen. Beispielsweise nach



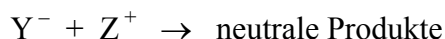
Oder es kommt zu Ladungsübertragungen durch Ionen-Molekül bzw. Ionen-Radikal-Reaktionen, wie z. B. durch



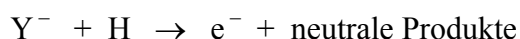
und anschließendem Protonentransfer^{37,38}



Ein Verlust der negativen Ladung erfolgt über eine relativ langsame Kation/Anion Rekombination

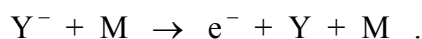


mit einer typischen Geschwindigkeitskonstante von weniger als $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Neben dieser Reaktion führt auch eine assoziative „Abtrennungsreaktion“ zu einem Ladungsverlust der Anionen.



Ähnliche Reaktionen könnten auch mit OH oder O stattfinden. Goodings et al. gehen allerdings davon aus, daß allgemein H-Atome am effektivsten dazu in der Lage sind, Elektronen „abzutrennen“.³⁷ Dabei stützen sie sich auf die Tatsache, daß in der von ihnen untersuchten Methanflamme die Anionenkonzentration im Abgas einer fetten Flamme (hohe Konzentration an H-Atomen) unter der Nachweisgrenze lag. Andererseits werden von ihnen hohe Anionensignale im Abgas einer mageren Flamme (niedrige Konzentration an H-Atomen) beobachtet, obwohl dort die OH- und O-Konzentration relativ hoch ist.

Des weiteren ist ein Verlust der negativen Ladung durch „Stoß-Abtrennung“ möglich



4.4 Identifizierung sauerstoffhaltiger Verbindungen und der PAH

Im folgenden soll aufgezeigt werden, wie anhand der Massenspektren und Brennerabstands-Profile PAH-Ionen nachgewiesen und von den sauerstoffhaltigen Ionen unterschieden werden können. Daß diese Unterscheidung nicht immer trivial ist, soll zunächst am Beispiel der negativen Ionen gezeigt werden.

Die Abbildung 4.1 zeigt einen Spektrumssausschnitt im Massenbereich von 345 u bis 380 u bei $h = 8 \text{ mm}$ und $h = 9 \text{ mm}$. Bei einem Brennerabstand von $h = 8 \text{ mm}$ (oberer Spektrumssausschnitt) erkennt man von 351 u bis ca. 358 u eine Gruppe sauerstoffhaltiger Ionen ($\text{C}_{27}\text{H}_{11}\text{O}^-$ bis $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}^-$). Die PAH⁻ sind bei diesem Brennerabstand nur in sehr geringen Intensitäten vorhanden. Bei $h = 9 \text{ mm}$ (unterer Spektrumssausschnitt) nehmen die PAH⁻ stark an Intensität zu, und es entsteht eine PAH-Gruppe von 348 u bis ca. 353 u ($\text{C}_{28}\text{H}_{12}^-$ bis $\text{C}_{28}\text{H}_{17}^-$). Dabei sind bei $h = 9 \text{ mm}$ die Oxo-PAH-Ionen nicht vollständig abgebaut, und es kommt zu einer Überlagerung der beiden Ionensorten. Dadurch entsteht der Eindruck einer einzelnen breiten Gruppe von 348 u bis 355 u. Das Signal bei der Masse 352 u gibt die Summe der Signalintensitäten des oxo-PAHs $\text{C}_{27}\text{H}_{12}\text{O}^-$ und des PAHs $\text{C}_{28}\text{H}_{16}^-$ wieder. Die eigentliche PAH-Gruppe reicht somit von $\text{C}_{28}\text{H}_{12}^-$ (348 u) bis ca. $\text{C}_{28}\text{H}_{17}^-$ (353 u) und wird zu höheren Massen hin durch die sauerstoffhaltigen PAH⁻ verbreitert.

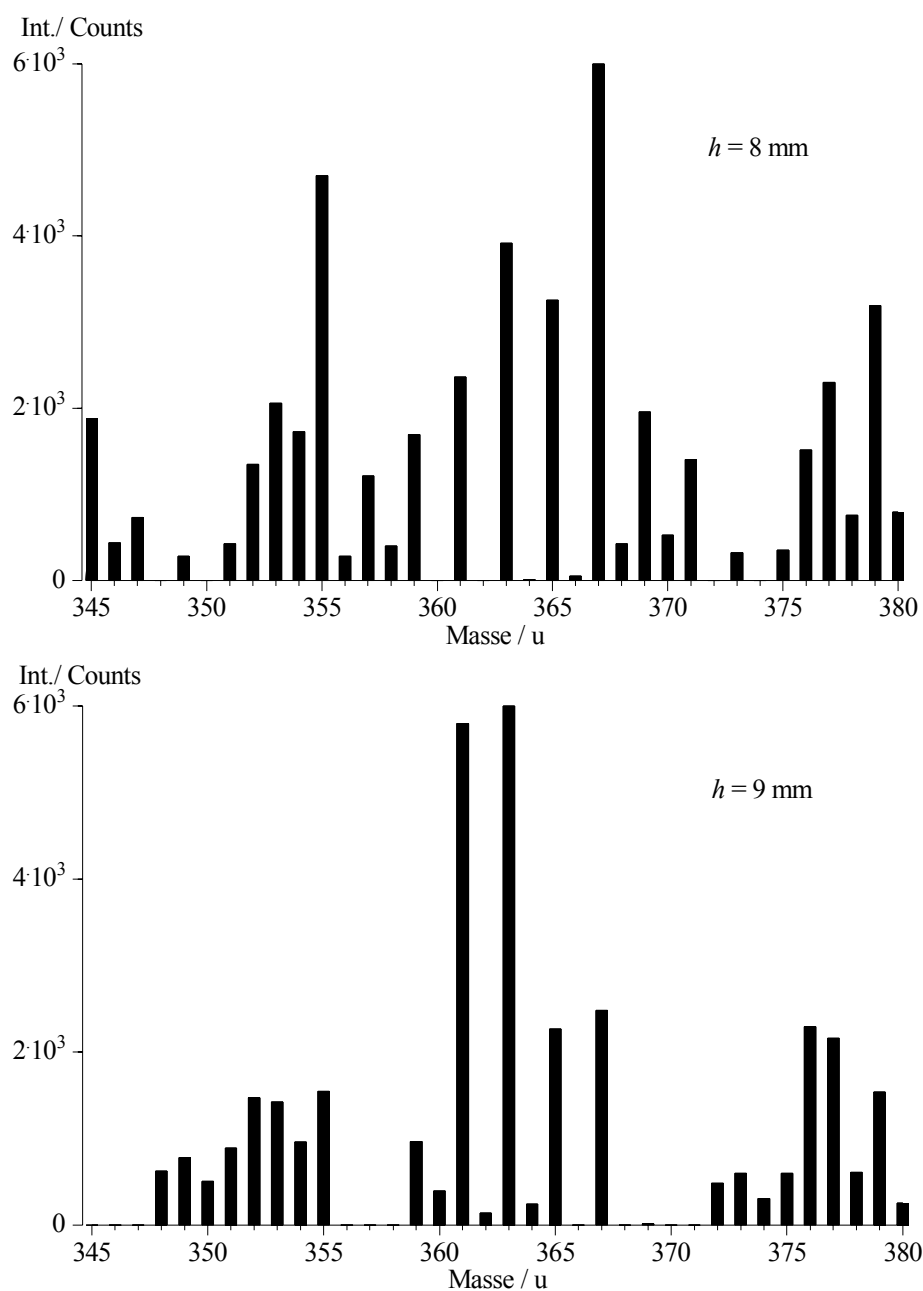


Abbildung 4.1: Spektrumsausschnitt negativer Ionen (Benzol/0,72/42/27/10 % Chlorbenzol). Mit ^{13}C -Isotopenkorrektur. Brennerabstand: oberes Spektrum $h = 8 \text{ mm}$, unteres Spektrum $h = 9 \text{ mm}$.

Ungerade PAH^- sind bei einem Brennerabstand von $h = 8 \text{ mm}$ in höheren Intensitäten vorhanden als die geraden. Dies hat zur Folge, daß es bereits bei $h = 8 \text{ mm}$ zu einer Überlagerung der sauerstoffhaltigen Ionen mit den PAH^- kommt. Bei diesem Brennerabstand findet man somit eine breite Signalgruppe von 359 u bis 371 u, wobei die ersten Signale der Gruppe hauptsächlich von den PAH^- herrühren, die Signale höherer Masse von den oxo- PAH^- .

In Abbildung 4.2 wird der oben geschilderte Sachverhalt anhand der Intensitäts-Abstands-Profile der Massen 361 u bis 369 u dargestellt.

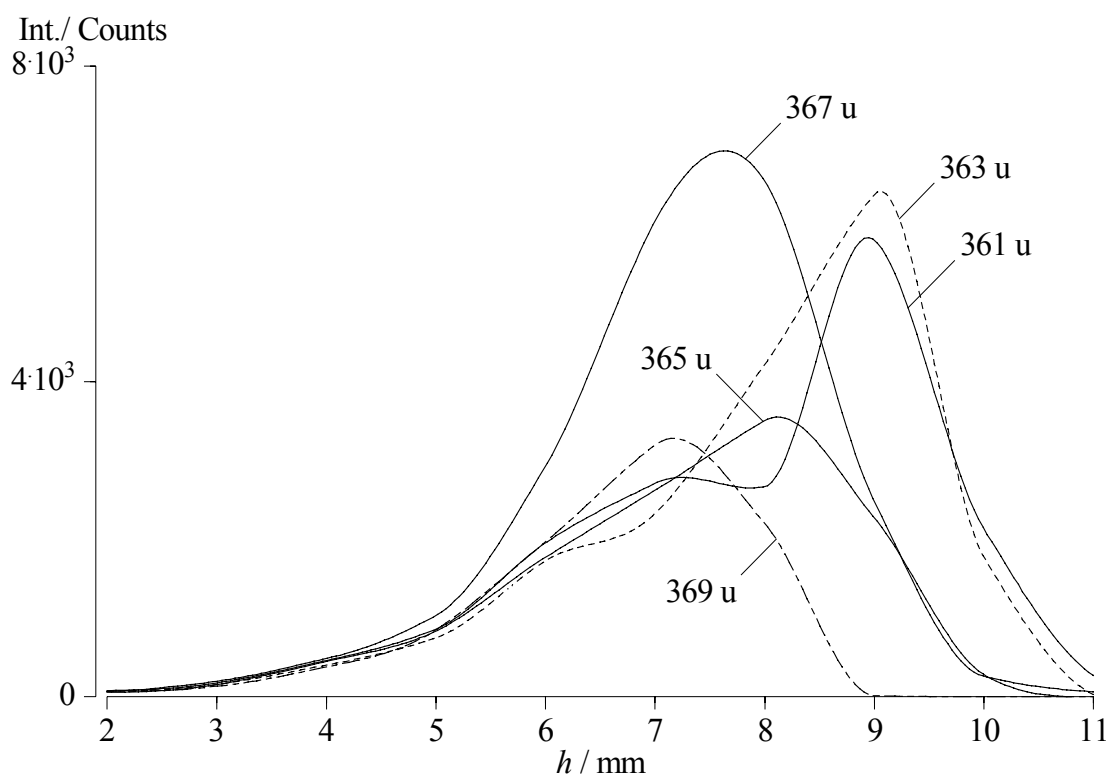


Abbildung 4.2: Profilverläufe der Massen 361 u bis 369 u. Benzol/0,72/42/27.

Das Profil der Masse 361 u weist zwei Maxima auf. Das erste Maximum bei $h = 7$ mm wird verursacht durch ein sauerstoffhaltiges Ion, das zweite durch ein PAH-Ion. Die beiden Maxima sind eindeutig voneinander getrennt, und man kann sie den entsprechenden Verbindungen zuordnen. Das Profil der Masse 363 u weist hingegen nur noch eine Schulter bei $h = 6$ mm auf. Es sind keine zwei getrennten Maxima mehr sichtbar. Zwar erkennt man das bei $h = 9$ mm liegende Maximum des PAH-Ions, der Verlauf des oxo-PAH⁻-Profils ist allerdings nicht klar erkennbar.

Die Massen 365 u und 367 u sind mit einem Profil-Maximum bei 7–8 mm weder eindeutig einem PAH⁻ noch einem oxo-PAH⁻ zuzuordnen. Bei der Masse 369 u handelt es sich dann wieder mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen oxo-PAH⁻.

Je kleiner die Massen der untersuchten Teilchen, um so leichter ist in der Regel die Unterscheidung. Dies hat seinen Grund darin, daß sich die Profilmaxima der sauerstoffhaltigen Ionen mit kleiner werdender Masse immer mehr zum Brenner hin verschieben. Das oben angesprochene Doppelmaximum wird somit immer deutlicher, da sich die PAH-Profile nicht im gleichen Maße zu kleineren Brennerabständen verschieben.

Vereinfachen würde sich die Zuweisung einer Masse zu einer bestimmten Substanzgruppe, wenn es möglich wäre Profilverläufe zu finden, die für eine Gruppe charakteristisch sind. Dies ist, wie bei den Massen 361 u bis 369 u gezeigt, ansatzweise möglich. Es zeigt sich aber, daß es fließende Übergänge von der einen charakteristischen Profilform zur anderen gibt – so zum Beispiel im Falle der Massen 365 u und 367 u, wo eine Zuordnung nicht eindeutig getroffen werden kann.

Auch eine Unterscheidung der Verbindungsklassen über die Intensität bei einem Brennerabstand von $h = 9$ mm (hier sollten die PAH^- durch hohe Intensitäten auffallen) ist nur bedingt möglich. So ist $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}^-$ (241 u) so prominent, daß es selbst bei $h = 9$ mm noch in ebenso hohen Intensitäten vorhanden ist wie der PAH^- mit der Masse 237 u ($\text{C}_{19}\text{H}_9^-$).

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist der schnellere Abbau der sauerstoffhaltigen PAH am Ende der Oxidationszone im Vergleich zu den PAH. Um dies zu erläutern sollen Spektrumsausschnitte bei $h = 9$ mm und $h = 10$ mm betrachtet werden.

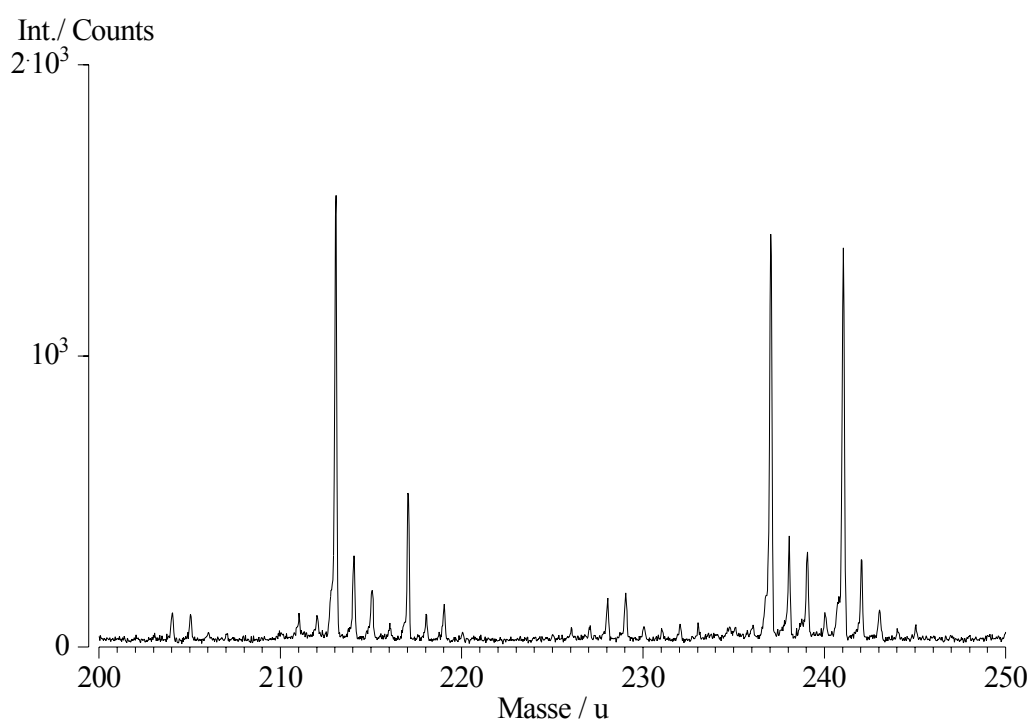


Abbildung 4.3: Massenspektrum negativer Ionen bei $h = 9$ mm. Benzol/0,72/42/27.

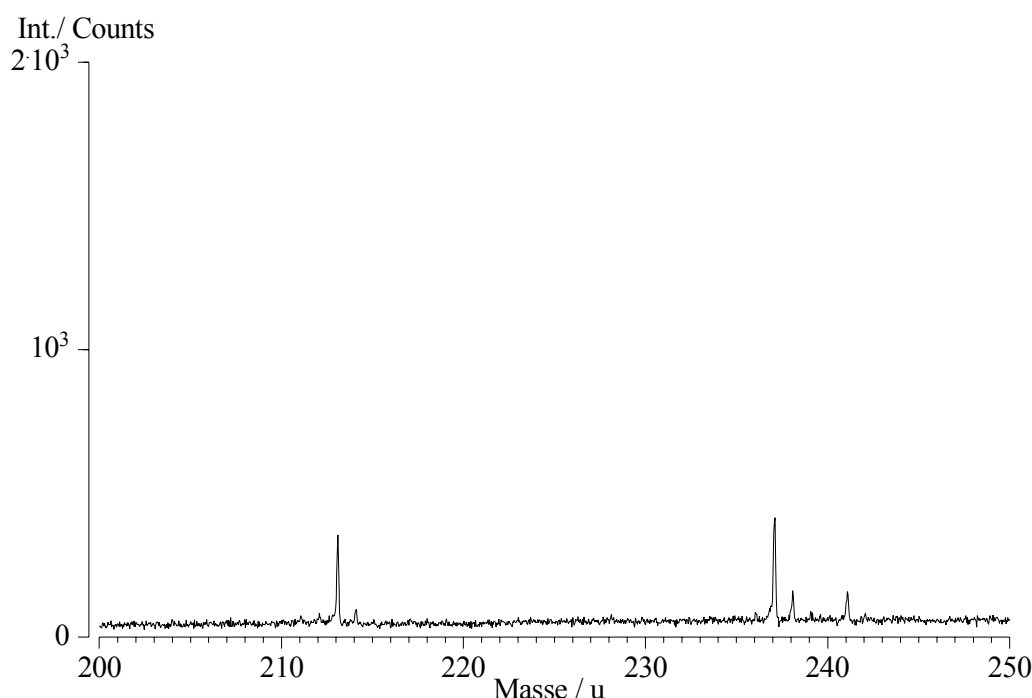


Abbildung 4.4: Massenspektrum negativer Ionen bei $h = 10$ mm. Benzol/0,72/42/27.

Man erkennt bei $h = 9$ mm zwei Gruppen (213 u bis 219 u und 237 u bis 243 u) mit jeweils zwei Signalen in hohen Intensitäten. Bei den Signalen 213 u und 237 u handelt es sich um die schon aus früheren Arbeiten bekannten PAH-Ionen $C_{17}H_9^-$ und $C_{19}H_9^-$.³⁹ Die Frage stellt sich damit, wie die beiden Signale 217 u und 241 u zu deuten sind. Würde man sie als PAH deuten, dann hieße dies, daß es in den PAH-Gruppen jeweils zwei PAH mit hohen Intensitäten gibt, welche sich um vier Wasserstoffatome voneinander unterscheiden. In der C_{17} -Gruppe wären dies $C_{17}H_9^-$ und $C_{17}H_{13}^-$, in der C_{19} -Gruppe $C_{19}H_9^-$ und $C_{19}H_{13}^-$. Dieses Verhalten wird bei PAH Gruppen allerdings nicht beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß es sich bei 217 u und 241 u nicht um PAH, sondern um sauerstoffhaltige Verbindungen handelt.

Geht man zu einem Brennerabstand von 10 mm, dann findet man noch relativ hohe Intensitäten bei den PAH $C_{17}H_9^-$ und $C_{19}H_9^-$. Die Verbindungen mit der Masse 217 u und 241 u sind nur noch in geringen Intensitäten vorhanden. Dies stützt ebenfalls die Annahme, daß es sich bei diesen Massen um sauerstoffhaltige Verbindungen handelt, da diese mit zunehmendem Brennerabstand (steigende Temperatur und abnehmender Sauerstoffgehalt) schnell wieder verschwinden.¹⁵ Man kann sauerstoffhaltige Verbindungen im Spektrum der negativen Ionen also daran erkennen, daß sie am rechten Rand einer PAH-Gruppe in hohen Intensitäten auftauchen und dabei mit zunehmendem Brennerabstand schneller verschwinden als die PAH in dieser Gruppe. Bei der Masse 217 u handelt es sich somit vermutlich um das Ion $C_{16}H_9O^-$ und bei der Masse 241 u um das Ion $C_{18}H_9O^-$.

Man muß somit in vielen Fällen mehrere Kriterien zusammen betrachten um eine Zuordnung treffen zu können. Dabei kann die Beantwortung folgender Fragen weiterhelfen:

a) Wurde bei der Untersuchung neutraler Verbindungen in ähnlichen Systemen eine Verbindung dieser Masse entdeckt? Wenn ja, dann können die in dieser Arbeit gemessenen Profilverläufe ionischer Verbindungen mit den Messungen neutraler Verbindungen verglichen werden. Bei den Messungen neutraler Verbindungen sind einige der nachgewiesenen Verbindungen anhand von Referenzproben eindeutig identifiziert worden. Somit ist es möglich, Profilverläufe neutraler und ionischer Verbindungen miteinander zu vergleichen, um so weitere Hinweise darauf zu erhalten um welches Ion es sich handelt. So zeigen die Profilverläufe des Ions der Masse 93 u und der neutralen Verbindung 94 u sehr ähnliche Verläufe. Anhand von Referenzproben konnte gezeigt werden, daß es sich bei der neutralen Verbindung um Phenol handelt. Es ist also mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß es sich bei der ionischen Verbindung um das um ein H-Atom leichtere Phenolat-Ion handelt.

b) Kann eine plausible Struktur für diese Masse gefunden werden, oder kann z. B. ein PAH ausgeschlossen werden? Ein PAH kann z. B. in den Fällen ausgeschlossen werden, in denen bei großen Brennerabständen die Zuordnung eines Signals einen sehr H-reichen PAH in hohen Intensitäten (relativ zu den übrigen Signalen der Gruppe) ergeben würde. In einem solchen Fall handelt es sich eher um einen sauerstoffhaltigen PAH, da H-reiche PAH nicht in hohen Intensitäten bei großen Brennerabständen beobachtet werden.¹⁵ Einen weiteren Hinweis auf die korrekte Summenformel liefert somit der Versuch, der entsprechenden Summenformel eine sinnvolle Struktur zuzuordnen. Berücksichtigt man dabei die mögliche Zusammensetzung der Verbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und die möglichen Bindungsverhältnisse zwischen diesen Elementen, dann mag es zwar verschiedene mögliche Summenformeln geben, welche einer bestimmten Masse zugeordnet werden können; jedoch erlauben nur wenige, im Idealfall nur eine dieser Summenformeln auch die Zuordnung zu Strukturen, die vor dem Hintergrund bisheriger Flammenuntersuchungen als sinnvoll einzustufen sind.

c) Wie ist der Verlauf der Profile positiver Ionen gleicher oder ähnlicher Massen?

d) Wie ist die Lage des Signals dieser Masse in der Gruppe, in der es beobachtet wird? Wie verändert sich die Gruppe und die Lage des Signals mit steigendem Abstand vom Brenner?

e) Wie ist der Einfluß des Chlorzusatzes auf das Intensitäts-Abstands-Profil?

5 Sauerstoffhaltige Verbindungen

5.1 Negative sauerstoffhaltige Ionen

Aus bisherigen Untersuchungen ist bekannt, daß die sauerstoffhaltigen PAH-Anionen (oxo-PAH⁻) einen ähnlichen Massenbereich wie die sauerstoffhaltigen PAH-Kationen (oxo-PAH⁺) einnehmen, welcher sich bis ca. 500 u erstreckt.³⁹ Sauerstoffhaltige Verbindungen weisen eine höhere Elektronenaffinität auf als die entsprechenden PAH. Es ist somit vorteilhaft, sie über ihre negativen Ionen nachzuweisen, da letztere im Massenspektrum als Signale mit hoher Intensität erscheinen. Dies wird in der Abbildung 5.1 deutlich, welche ein Massenspektrum einer Flamme bei einem Brennerabstand von 6 mm zeigt.

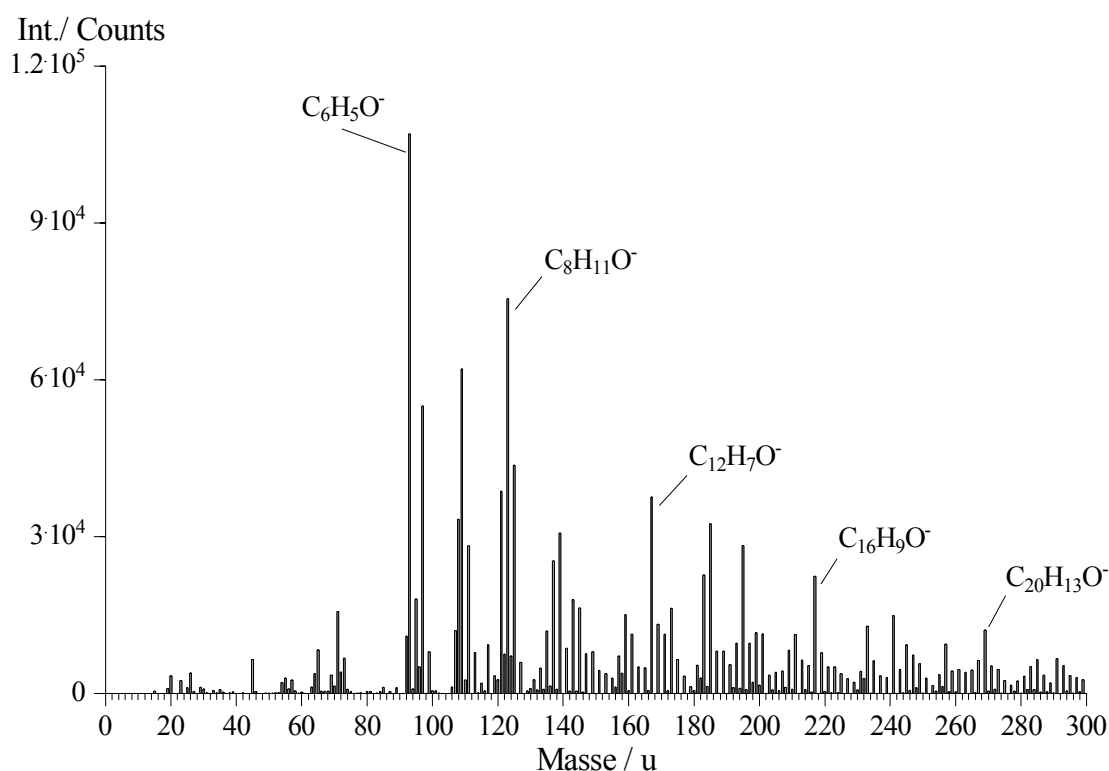


Abbildung 5.1: Spektrumsausschnitt negativer Ionen. Brennerabstand $h = 6$ mm, Benzol/0,72/27/42. ¹³C-isotopenkorrigiert.

Wie schon angesprochen treten sauerstoffhaltige Ionen sehr früh in der Oxidationszone der Flamme auf. So zeigen die Profile sauerstoffhaltiger Ionen ein Maximum bei einem Brennerabstand von ca. 4 bis 6 mm. Beispielhaft sind die Profile einiger oxo-PAH⁻ in Abbildung 5.2 zu sehen. Hier erkennt man auch am Beispiel des C₆H₅O₄⁻ (141 u), daß

sich sauerstoffhaltige Verbindungen mit steigendem Sauerstoffgehalt zu kleineren Brennerabständen verschieben.

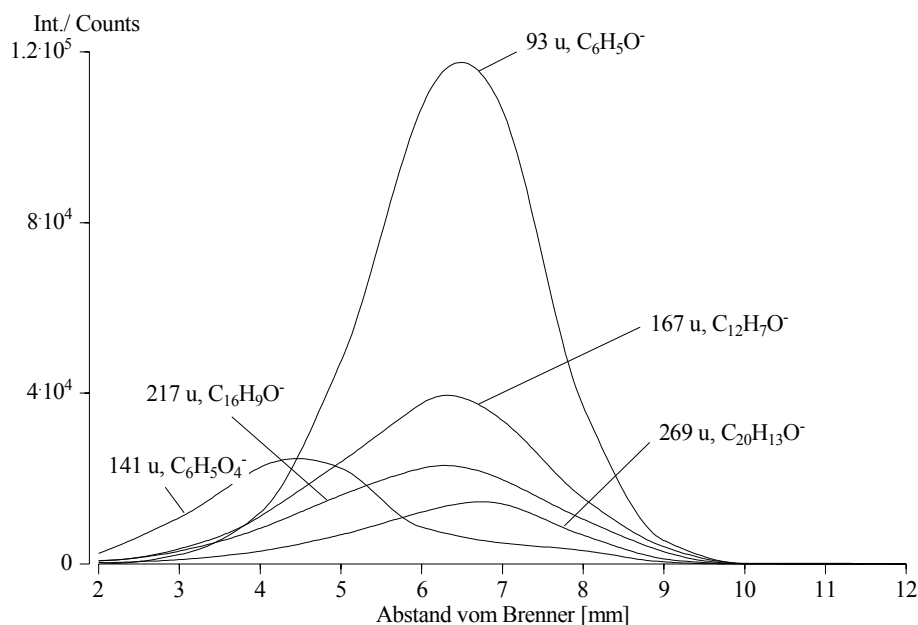


Abbildung 5.2: Profile einiger oxo-PAH⁻-Ionen. Benzol/0,72/27/42.

Leichte sauerstoffhaltige Verbindungen

Betrachtet man das Massenspektrum der Benzolflamme mit $C/O = 0,72$ bei einem Brennerabstand von $h = 5$ mm, so fallen in dem Massenbereich bis 150 u vier deutlich voneinander getrennte Gruppen auf, wobei die Zentren der Gruppen in einem Abstand von 14-16 u voneinander entfernt liegen (siehe Abbildung 5.3).

Studiert man die Profilformen dieser Massen, welche alle ein Profilmaximum bei oder vor $h = 6$ mm zeigen, und berücksichtigt man weiterhin, daß reine PAH in diesem Massenbereich aufgrund ihrer geringen Elektronenaffinität nicht als negativ geladene Ionen nachgewiesen werden können, so kann man annehmen, daß es sich bei diesen Ionen um sauerstoffhaltige Verbindungen handelt. Auffallend bei diesen Verbindungen ist die Ausbildung von vier Gruppen. Ein Ansatz, die Gruppenbildung zu erklären, ist, Grundkörper anzunehmen, an welche man sukzessive weitere Gruppen, die in ihrer Masse dem Abstand der Zentren der einzelnen Gruppen entsprechen, addiert. Um mögliche Grundkörper zu finden, erscheint es sinnvoll, die Ergebnisse bisheriger Untersuchungen neutraler Verbindungen in vorgemischten Benzol/Sauerstoffflammen zu betrachten. Bei diesen Untersuchungen war es möglich, anhand von Referenzproben die genaue Struktur der in der Flamme nachgewiesenen Teilchen anzugeben.

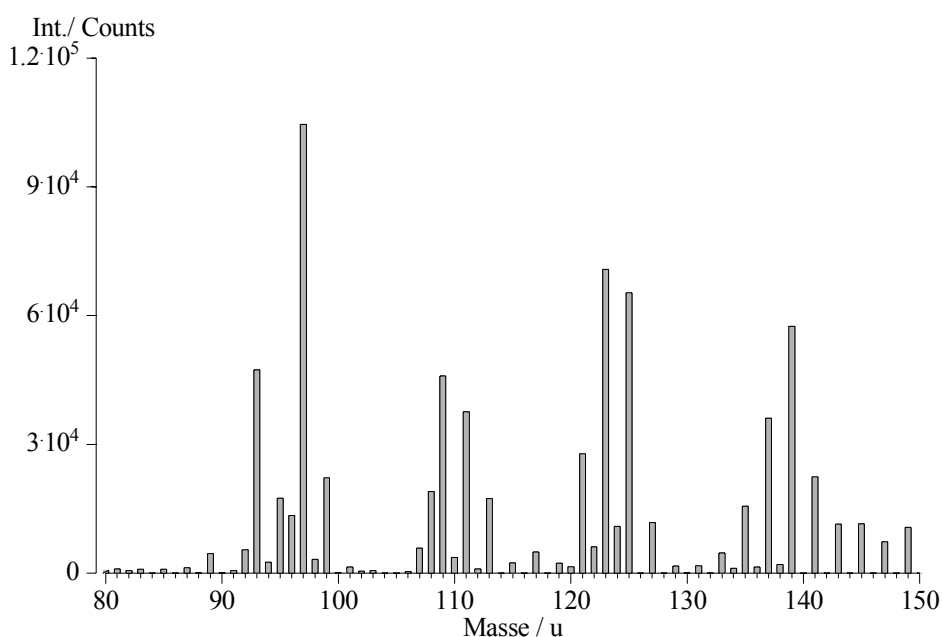


Abbildung 5.3: Spektrumsausschnitt negativer Ionen. Brennerabstand $h = 5$ mm, Benzol/0,72/27/42. ^{13}C -isotopenkorrigiert.

In Anlehnung an diese Ergebnisse findet man, daß man die Gruppenbildung ausgehend vom Phenolat und vom Hydroxycyclopentdienolat-Anion durch sukzessive Addition von CH_3 - oder OH -Gruppen erklären kann. Würde man so z. B. vom Phenolat-Ion (93 u) ausgehen und tauscht sukzessive ein H-Atom gegen eine OH Gruppe aus, so liegen alle Massen der sich ergebenden Strukturen in den beobachteten Gruppen. Weiterhin gelingt es bei der Wahl der beiden Grundkörper Phenolat und Cyclopentadienolat, fast alle Massen der Gruppen einer sinnvollen Struktur zuzuordnen. Weicht man von diesen Grundkörpern ab, so sind die Massen nur Strukturen zuzuordnen, welche, ausgehend von bisherigen Untersuchungen neutraler Verbindungen, nur als sehr unwahrscheinlich einzustufen sind. Der Versuch, mit Hilfe linearer Strukturen, wie z. B. aliphatischen Säuren, die Gruppenbildung zu erklären, scheitert. Einige der Massen lassen sich zwar aliphatischen Säuren zuordnen, man kann auf diesem Weg allerdings die Gruppenbildung nicht erklären. Nimmt man einen aliphatischen Säuregrundkörper an, wie z. B. das Pentinsäure-Anion ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2^-$, 97 u), diese wurde von Gerhardt⁴⁰ postuliert, und versucht durch mehrmalige Addition von Gruppen mit einer Masse von 14-16 u weitere Strukturen zu konstruieren, so erscheinen die sich ergebenden Strukturen vor dem Hintergrund der Untersuchungen neutraler Flammenspezies wenig plausibel. Auch ausgehend von anderen Säuren wie z. B. der Ethandisäure oder der Hydroxypropansäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$) oder der Pentensäure ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$) läßt sich die Gruppenbildung nicht erklären.

In der ersten Gruppe (93 u bis 99 u) findet sich somit das Phenolat-Ion ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$) mit einer Masse von 93 u, in der zweiten Gruppe (107 u bis 113 u) dann das Hydroxy-

Phenolat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^-$, 109 u) und das Methyl-Phenolat ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^-$, 107 u). In der dritten Gruppe (121 u bis 129 u) können dann entsprechend entweder zwei Hydroxygruppen, zwei Methylgruppen oder eine Hydroxy- und eine Methylgruppe addiert sein. Dadurch ergeben sich die in Abbildung 5.4 gezeigten Strukturen. (Bei Verbindungen, bei denen mehrere Isomere möglich sind, wurde der übersichtlicheren Darstellung wegen jeweils nur ein Isomer angegeben.)

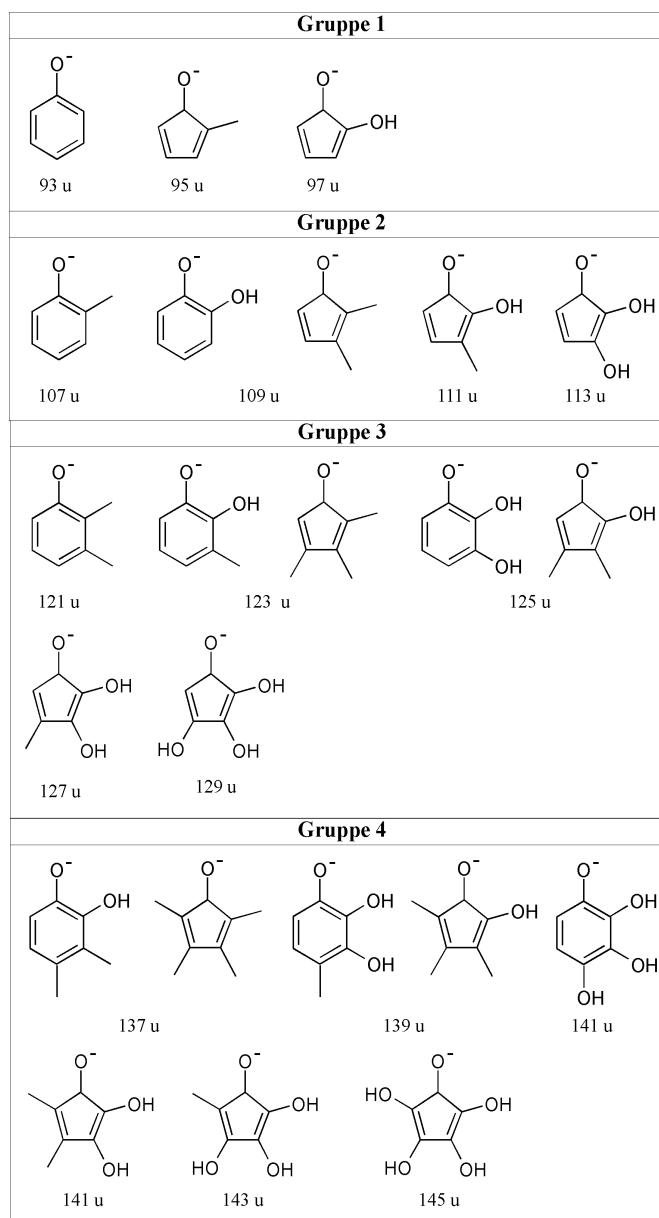


Abbildung 5.4: Mögliche Strukturen sauerstoffhaltiger negativer Ionen bis zu einer Masse von 150 u in den ersten vier Signalgruppen (siehe Text und Abbildung 5.3). Benzol/0,72/42/27.

Daneben liegen auch noch Ionen anderer kleiner sauerstoffhaltiger Verbindungen vor, wie z. B. das Ethinyl-Phenolat ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}^-$, 117 u) das Ethenyl-Phenolat (Vinylphenolat) ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}^-$, 119 u) das Phenyl-Phenolat ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}^-$, 169 u), oder das Naphtholat-Ion ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}^-$, 143 u). Die Intensitäts-Maxima dieser leichten sauerstoffhaltigen aromatischen negativen Ionen liegen bei einem Brennerabstand um $h = 6$ mm – mit zunehmendem Sauerstoffgehalt beobachtet man, wie in Abbildung 5.5 gezeigt, eine Verschiebung der Profile um bis zu 2 mm zu kleineren Brennerabständen hin.

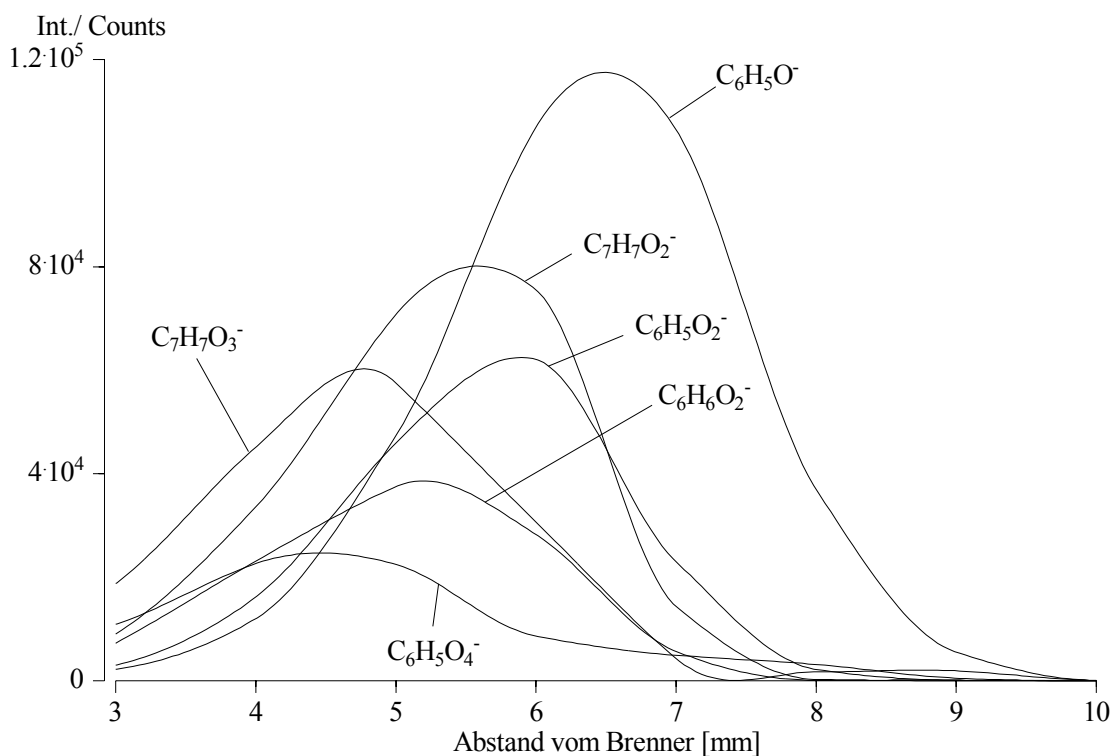


Abbildung 5.5: Profile sauerstoffhaltiger negativ geladener Ionen. Benzol/0,72/42/27.

Strukturvorschläge für schwerere sauerstoffhaltige Verbindungen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Dabei handelt es sich lediglich um plausible *Strukturvorschläge*, die sich im wesentlichen auf die Strukturen von in Flammen bereits nachgewiesenen Verbindungen stützen. Mit steigender Kohlenstoffanzahl erhöht sich natürlich die Anzahl möglicher isomerer Strukturen.

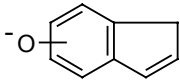
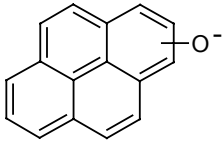
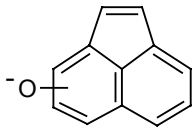
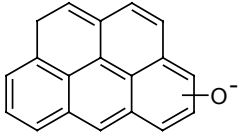
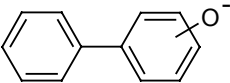
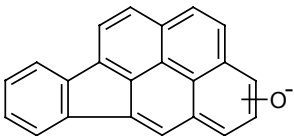
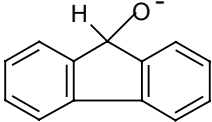
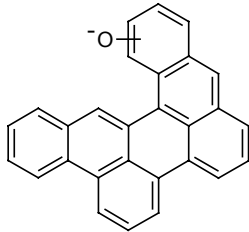
Masse [u]	Summen- formel	Strukturvorschlag	Masse [u]	Summen- formel	Strukturvorschlag
131	C ₉ H ₇ O		217	C ₁₆ H ₉ O	
167	C ₁₂ H ₇ O		255	C ₁₉ H ₁₁ O	
169	C ₁₂ H ₉ O		291	C ₂₂ H ₁₁ O	
181	C ₁₃ H ₉ O		367	C ₂₈ H ₁₅ O	

Tabelle 5.1: Strukturvorschläge großer negativ geladener sauerstoffhaltiger Ionen.

5.1.1 Chloreinfluß

Der Zusatz von 10 % Chlorbenzol führt im Falle der Flamme mit einem C/O-Verhältnis von 0,72 in der Vorheizzone nicht zu einer meßbaren Temperaturerhöhung. Von der Chemilumineszenz-Zone an findet sich zu größeren Brennerabständen hin allerdings eine leichte Temperaturerhöhung. Auch wurde keine Veränderung der Flammenfarbe oder eine Abhebung der Flamme vom Brenner beobachtet. Lediglich bei einer etwas fetteren Flamme (C/O = 0,80) konnte am Rand der Flamme bei Zusetzung von Chlorbenzol ein leicht verstärktes Rußleuchten beobachtet werden.

Die Addition von Chloratomen an sauerstoffhaltige Verbindungen sollte, durch die damit einhergehende Erhöhung der Elektronenaffinität, deren Nachweiswahrscheinlichkeit als negative Ionen erhöhen. Angesichts dieser Tatsache ist es überraschend, daß es nicht gelingt negativ geladene chlorierte sauerstoffhaltige Verbindungen nachzuweisen.

Statt dessen findet man, daß bei allen sauerstoffhaltigen negativen Ionen bis zu einer Masse von ca. 150 u der Zusatz von Chlorbenzol eine starke Erniedrigung der Intensitäten zur Folge hat, wobei der Intensitätsverlust mit steigendem Sauerstoffgehalt tendenziell abnimmt. Dies wird gut an den Derivaten des Phenolats deutlich. So zeigen sich folgende Intensitätsverluste: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ (93 u): um 92 % (siehe Abbildung 5.6), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^-$ (109 u): um 95 %, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3^-$ (125 u): um 65 %, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4^-$ (141 u): um 50 % (bezogen auf die Intensitäten in den Profilmaxima).

Darüber hinaus beobachtet man diesen starken Intensitätsabfall auch bei anderen substituierten Phenolat-Ionen, wie z. B. Ethinyl-Phenolat ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}^-$, 117 u) oder dem Ethenyl-Phenolat (Vinylphenolat) ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}^-$, 119 u) und auch dem Phenyl-Phenolat ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}^-$, 169 u). Auch das Naphtholat-Ion ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}^-$, 143 u) zeigt diesen starken Intensitätsabfall (um 85 %).

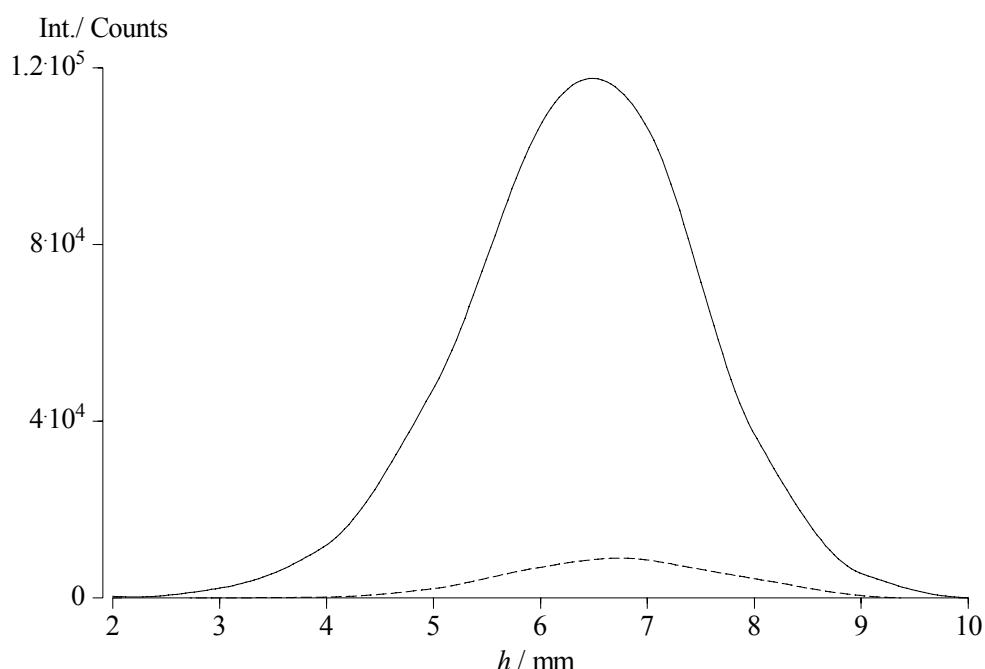


Abbildung 5.6: Intensitätsprofile des Phenolat-Ions in einer (Benzol/0,72/42/27)-Flamme (durchgezogene Linie) und (Benzol/0,72/42/27/10 % Chlorbenzol)-Flamme (gestrichelte Linie).

Mit steigender Masse der oxo-PAH⁻ zeigt sich die Tendenz, daß durch den Chlorzusatz die Intensität weniger stark abnimmt, oder, wie im Fall des $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}^-$ (241 u) sogar ansteigt. Der oxo-PAH⁻ mit der Masse 255 u ($\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}^-$) zeigt allerdings keinen Anstieg in der Intensität.

Die durch den Chlorzusatz hervorgerufenen Verschiebungen der Profilmaxima sind nicht einheitlich, und man beobachtet Profilverschiebungen um maximal einen Millimeter sowohl zu größeren sowie auch zu kleineren Brennerabständen hin.

Wie kann ein so starker Intensitätsabfall, wie er im Falle der Phenolatderivate gefunden wurde, erklärt werden? In Anbetracht der Tatsache, daß man im vorliegenden Fall lediglich 10 % des Brennstoffes durch Chlorbenzol ersetzt, ist ein Erklärungsversuch über Bildungsreaktionen des Phenolats, welche ausgehend von Chlorbenzol eventuell langsamer verlaufen, nicht geeignet, um einen solch hohen Intensitätsabfall zu erklären. Auch wird ein solch drastischer Intensitätsabfall lediglich bei den negativen Ionen beobachtet und nicht bei den positiven (siehe Abschnitt 5.2). Es handelt sich hier somit um eine Beeinflussung von Reaktionen, welche spezifisch mit der Ausbildung oder dem Abbau negativer Ionen zu tun haben – welche durch das Chlor stark beeinflusst werden – und weniger um ein Eingreifen in das Reaktionsgeschehen neutraler Verbindungen. Eine mögliche Beeinflussung durch das Chlor bestünde darin, daß Chlor aufgrund seiner hohen Elektronenaffinität ($3,62 \text{ eV}^{41}$) die Konzentration freier Elektronen herabsetzt und somit weniger negative Kohlenwasserstoff-Ionen ausgebildet werden. Dieser Effekt sollte dann allerdings generell zu beobachten sein. Es zeigt sich aber, daß bei einigen sauerstoffhaltigen Ionen, welche in der gleichen Flammenzone ihr Profilmaximum aufweisen, keine drastische Verringerung der Intensität bei Chlorzusatz zu beobachten ist, oder diese sogar ansteigt. Eine Erniedrigung der Konzentration der freien Elektronen scheint somit nicht der Grund für dieses Verhalten zu sein.

Ein weiterer Erklärungsansatz bestünde darin, daß es zu schnellen Elektronenübertragungsreaktion zwischen dem Phenolation und Cl-Atomen kommt. Das Phenolat-Ion gibt sein Elektron also an freie Cl-Atome ab und ist somit nicht mehr als Ion nachweisbar. Allerdings scheint dieser Ansatz wegen der geringen Konzentration freier Cl-Atome, wie in Abschnitt 6.2.2.3 ausgeführt, ebenfalls wenig plausibel.

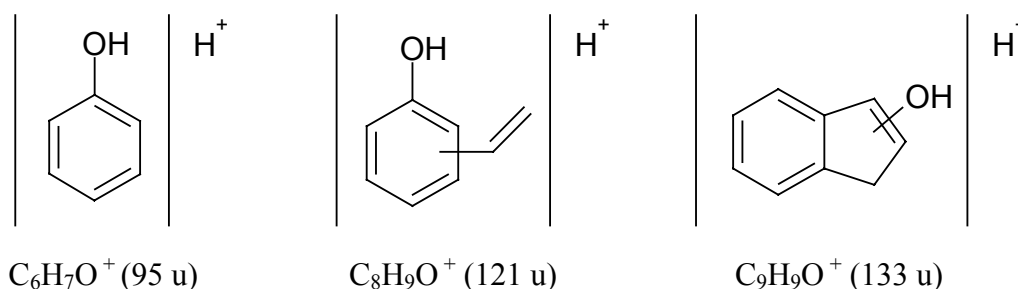
Eine weitere mögliche Erklärung für den starken Abfall wäre ein durch Chlor beschleunigter Abbau des Phenoxy-Radikals, z. B. unter CO-Abspaltung. Denkbar wäre, daß das Chlor durch eine schnellere H-Abstraktion am Ring diesen Zerfall aktiviert. Allerdings beobachtet man auch einen Abfall der C_5H_5 -Intensitäten (welches das Folgeprodukt der CO-Abspaltung vom Phenoxy-Radikal darstellt) in der chlorhaltigen Flamme gegenüber der chlorfreien – auch dieser Ansatz erscheint somit nicht plausibel.

Der Versuch, eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der sauerstoffhaltigen Verbindungen bei Zusatz von Chlor zu finden, scheitert an der Vielfalt der Strukturen, welche einer Masse zugewiesen werden können. Es gelingt nicht, das Verhalten auf bestimmte Strukturmerkmale zurückzuführen, da fast in allen Fällen mehrere Strukturen möglich sind. Tendenziell läßt sich aber erkennen, daß mit höheren Massen der Einfluß des Chlors geringer wird. So beobachtet man in dem Massenbereich über 250 u nur bei dem oxo-PAH der Masse 291 ($\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}$) eine deutliche Änderung der Maximalintensität um ca. 25%. Bei den übrigen oxo-PAH liegt die Änderung um 10 % und darunter.

5.2 Positive sauerstoffhaltige Ionen

Bei den positiven Ionen beobachtet man ebenfalls wie im Falle der negativen Ionen eine Gruppenbildung. In diesem Fall liegen die Gruppen allerdings in einem Abstand von 12 u voneinander entfernt. Es handelt sich somit um eine zunehmende Vergrößerung der Kohlenstoffgrundstruktur und nicht – wie im Falle der negativen Ionen – um eine zunehmende Addition von Hydroxy- oder Methylgruppen.

Im Falle der Gruppen positiver Ionen lassen sich Strukturen formulieren, welche auf Benzol, Naphthalin und Inden als Grundstruktur, mit maximal einem Sauerstoffatom, aufbauen. Beispiele dafür wären:



Bei den positiven sauerstoffhaltigen Ionen kommt es im Vergleich zu den negativ geladenen Ionen zu Verschiebungen in den Profilmaxima um bis zu zwei Millimeter. So liegt das Profilmmaximum des protonierten Phenols ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}^+$, 95 u) bei $h = 4,5 \text{ mm}$. Damit weicht es um zwei Millimeter von der Lage des Profilmaximums des Phenolat-Ions ab – ist allerdings in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen neutraler Verbindungen mittels REMPI. Kovacs ermittelte dabei für die gleiche Flamme eine Lage des Profilmaximums des Phenols bei $h = 4 \text{ mm}$.⁶¹

Studiert man den Einfluß des Chlorbenzolzusatzes, so ergibt sich bei den positiven sauerstoffhaltigen Ionen für die Benzol-Flamme mit $\text{C/O} = 0,72$ ein etwas anderes Bild als für die negativen Ionen. Im Massenbereich bis 219 u beobachtet man für die oxo- PAH^+ in der Regel einen Abfall der maximalen Intensitäten um 20 bis 40 %. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der negativen Ionen beobachtet man eine Abnahme des Effekts des Chlors auf die Intensitäten mit steigender Masse. So fallen ab einer Masse von 219 u ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}^+$) die Intensitäten bei Chlorzugabe weniger stark ab, oder steigen, wie im Falle des $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}^+$ (243 u) und $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{O}^+$ (293 u), an. Bei den schweren oxo- PAH^+ (um 400 u) kommt es durch den Zusatz von Chlor zu keiner nennenswerten Veränderung der Intensitäten. Abweichend vom Verhalten der negativen sauerstoffhaltigen Ionen verursacht der Chlorzusatz bei den positiven oxo- PAH -Ionen keine nennenswerte Verschiebung der Lage der Profilmaxima.

Betrachtet man das prominenteste positive sauerstoffhaltige Ion, das protonierte Phenol, so führt der Zusatz von 10 % Chlorbenzol zu einem Intensitätsabfall von 27 %. Dies entspricht ungefähr dem Wert, der im Rahmen der Messungen mittels der Kondensationsmethode für das Phenol in der Flamme mit einem C/O -Verhältnis von 0,80 ermittelt

wurde.⁴² Es zeigt sich somit, daß die sauerstoffhaltigen Verbindungen hinsichtlich der Lage des Profilmaximums und der Intensitätsänderung bei Chlorzusatz genauer von den positiven Ionen wiedergegeben werden.

Die Abweichungen in den Profilen positiver sauerstoffhaltiger Ionen zu den negativen Ionen können dadurch erklärt werden, daß es sich im Prinzip um verschiedene Verbindungen handelt. So gibt das positiv geladene, protonierte Phenol gut den Verlauf des neutralen Phenols wieder (wie durch den Vergleich mit Messungen des neutralen Phenols bestätigt wird), während das negative Phenolat-Ion nicht unbedingt als Sonde für das Phenol anzusehen ist. Das Phenolat-Ion bildet sich vermutlich primär aus dem Phenoxy-Radikal durch Aufnahme eines Elektrons und nicht direkt aus dem Phenol durch Deprotonierung der Hydroxylgruppe. Das Phenoxy-Radikal kann dabei nicht nur aus dem Phenol durch Abstraktion eines H-Atoms gebildet werden, sondern kann auf verschiedenen weiteren Reaktionswegen entstehen. So z. B. aus dem Angriff eines Sauerstoffatoms an Benzol, oder durch radikalische Substitution eines Chloratoms vom Chlorbenzol durch ein Sauerstoffatom.

Es zeigt sich also, daß die positiven Ionen als Sonde für die kleinen sauerstoffhaltigen (Neutral-)Moleküle angesehen werden können, während das Verhalten der kleinen negativen Ionen stark von dem der neutralen Verbindungen abweicht. Da kleine sauerstoffhaltige positive Ionen sich nicht wie im Falle der negativen Ionen durch hohe Signalintensitäten von den PAH abheben, und damit eine Unterscheidung schwierig ist, empfiehlt sich die direkte Messung der ungeladenen Verbindungen unter Einsatz der Kondensationsmethode⁴².

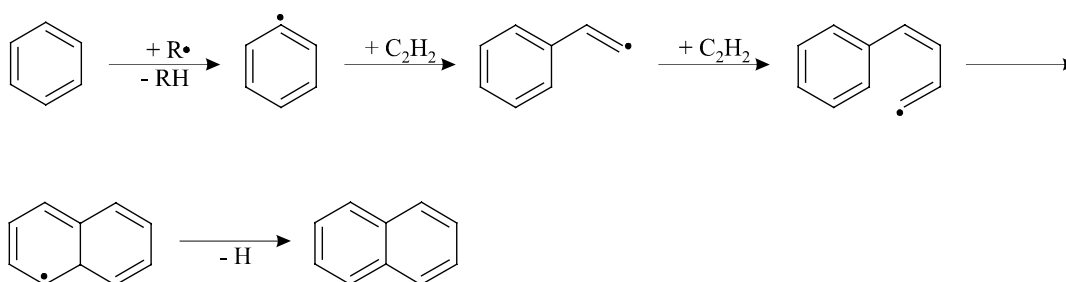
6 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

6.1 Reaktionen der PAH

Die im folgenden erläuterten wichtigsten Reaktionen der PAH werden nur kurz behandelt, da sie bereits ausführlich bei anderen Autoren beschrieben wurden.^{43,44}

Der Aufbau der PAH erfolgt in erster Linie durch sukzessive Addition von Ethin an kleinere PAH, gefolgt von Ringschlüssen unter Wasserstoffabspaltung.⁵² Daneben sind allerdings auch die Additionsreaktionen von kleineren aromatischen Verbindungen an einen PAH von Bedeutung für das PAH-Wachstum. Dies soll im folgenden ausgeführt werden.

Ausgehend vom Benzol kann durch sukzessive zweifache Ethinanlagerung unter Ringschluß der nächsthöhere Aromat Naphthalin gebildet werden (siehe Reaktionsschema 6.1). Ethin ist dabei als Abbauprodukt des Benzols in hohen Konzentrationen in der Oxidationszone vorhanden.⁴⁵ Bei kleineren Molekülen sind die Reaktionen der entsprechenden Radikale schneller als die der Moleküle.⁴⁴ Die Reaktionen werden also über die entsprechenden radikalischen Zwischenstufen formuliert. Bei großen PAH hat sich gezeigt, daß sich Radikale hinsichtlich ihrer Reaktivität nicht oder kaum von den valenzgesättigten Molekülen unterscheiden. Hier kann der Mechanismus sowohl über radikalische, als auch nicht-radikalische Verbindungen ablaufen.⁴⁶



Reaktionsschema 6.1: Bildung von Naphthalin durch Ethinanlagerung an Benzol.

Bei dem Wachstum durch Ethinanlagerung kann es bei größeren PAH je nach Struktur des PAH und Ort der Anlagerung zu unterschiedlichen Ringschlüssen kommen. So können neue Sechs- oder auch Fünfringe gebildet werden. An dem in Abbildung 6.1 gezeigten PAH soll dies beispielhaft erläutert werden.

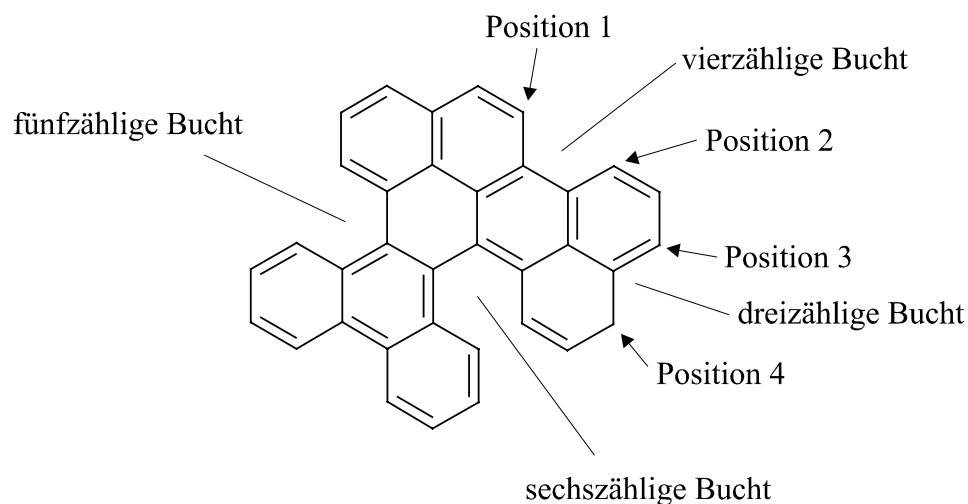
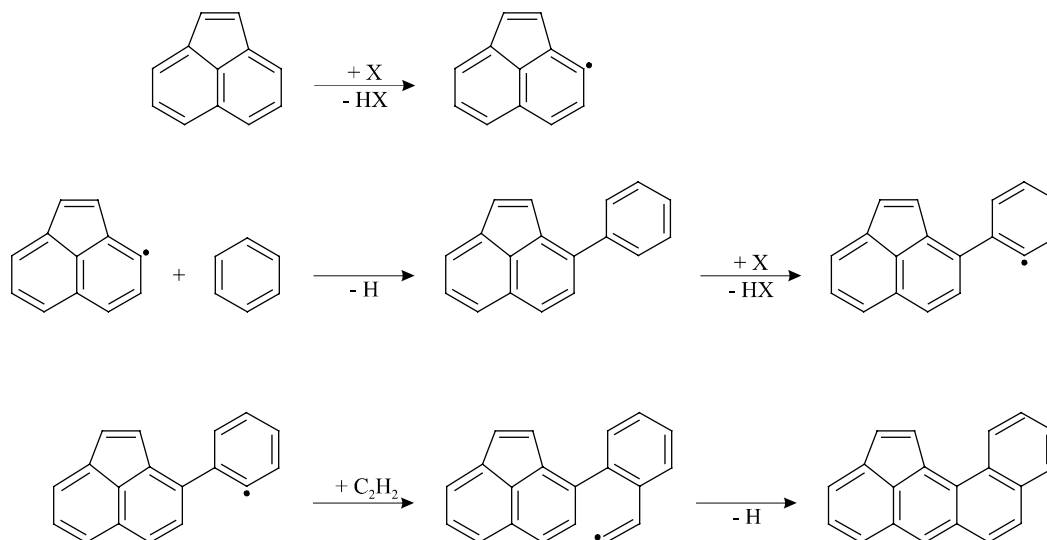


Abbildung 6.1: Beispiel-PAH. Wachstumsmöglichkeiten eines PAH durch Addition von Ethin.

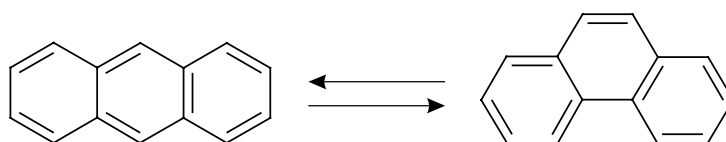
Man erkennt an diesem PAH die verschiedenen Wachstumsmöglichkeiten des PAH bei Addition von Ethin. Wird Ethin an eine vierzählige Bucht addiert – Angriff an Position 1 oder 2 – so kann sich leicht unter Wasserstoffabspaltung ein weiterer Sechsring ausbilden. Durch Addition an Position 3 oder 4 kann sich ein neuer Fünfring ausbilden. Die fünf- und sechszähligen Buchten können durch Abspaltung von Wasserstoff unter Zyklodehydrierung zu neuen Fünf-, respektive Sechsringen geschlossen werden. Diese unimolekular ablaufenden Reaktionen haben bei einer Temperatur von 1600 K eine Halbwertszeit von ca. $4,1 \cdot 10^{-13}$ s und sind somit sehr schnell.⁴⁷

Neben dem Wachstum der PAH durch die Anlagerung von Ethin ist auch ein Wachstum durch Kombinationsreaktionen mit Benzol oder anderen PAH möglich. Im Reaktionsschema 6.2 ist dies beispielhaft gezeigt an der Reaktion von Benzol mit Acenaphthylen zu Phenylacenaphthylen und anschließendem Ringschluß durch Ethinanlagerung.



Reaktionsschema 6.2: Wachstum der PAH durch Kombinationsreaktionen.

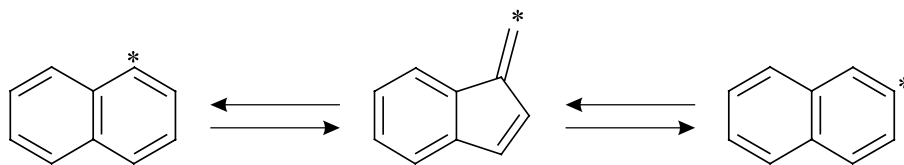
Im Zusammenhang mit den Wachstumsreaktionen sind auch die Isomerisierungsreaktionen der PAH, bei denen es zu internen Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts kommt, von Bedeutung. Diese Reaktionen sind u. a. für die Entstehung von 4-zähligen Buchten, an denen dann bevorzugt weitere Ringe ausgebildet werden können, verantwortlich. Am Beispiel des Anthracens wird dies im Reaktionsschema 6.3 gezeigt.⁴⁸



Reaktionsschema 6.3: Isomerisierungsreaktionen der PAH am Beispiel des Anthracens.

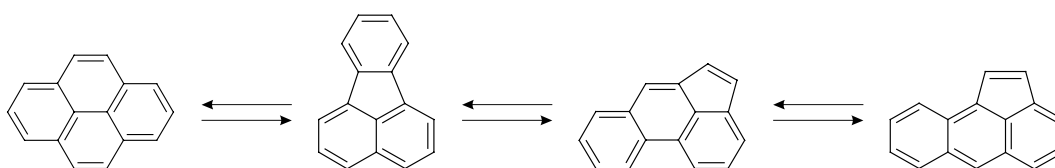
Anhand dieses Beispiels kann man gut erkennen, wie am Rand eines PAH, der zuvor nur 3-zählige Buchten aufwies, 4-zählige Buchten entstehen können. Diese 4-zähligen Buchten können dann nach einmaliger Anlagerung von Ethin zu einem neuen Sechsring geschlossen werden.

Eine weitere Isomerisierungsreaktion, welche auch an ^{13}C -markiertem Naphthalin untersucht wurde⁴⁹, ermöglicht das Wandern von Fünfringen innerhalb eines PAH. Bei dieser Reaktion kommt es zu einem Austausch zweier benachbarter C-Atome unter zwischenzeitlicher Ausbildung eines Fünfringes. Im Reaktionsschema 6.4 ist diese Isomerisierung des Naphthalins über eine Fulven-Zwischenstufe gezeigt.



Reaktionsschema 6.4: Isomerisierung des Naphthalins.

Man hat in Flammen auch Isomerisierungen höherer Kohlenwasserstoffe beobachtet, wie z. B. die Isomerisierung von Pyren, Fluoranthen, Acephenanthrylen und Aceanthrylen.⁴³



Reaktionsschema 6.5: Isomerisierung des Pyrens zu Aceanthrylen.

An diesem Beispiel lassen sich gut die Neuordnung von Buchten und die sich damit ergebenden neuen Angriffsstellen für eine Ethinanlagerung und weiteren Ringschluß erkennen. Ebenfalls wird die Wanderung eines Fünfringes verdeutlicht. Durch eine solche Verschiebung eines Fünfringes kann sich ein PAH stabilisieren oder seine Reaktivität kann in Hinsicht auf das PAH-Wachstum möglicherweise gesteigert werden indem sich neue Reaktionskanäle für das PAH-Wachstum eröffnen.⁴⁴ Eine Stabilisierung kann z. B. dadurch erfolgen, daß ein Fünfring inmitten eines PAH – diese Position des Fünfringes hat eine erhöhte Gerüstspannung des PAH zur Folge – an den Rand wandert.

6.2 PAH in ionischer Form

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in ionischer Form werden im Falle ihrer positiven Ionen bis zu einer Masse von mehreren Tausend u nachgewiesen.¹⁵ Negative PAH-Ionen konnten im Rahmen dieser Arbeit bis zu einer Masse von über 600 u nachgewiesen werden. In bisherigen Arbeiten war nur ein Nachweis bis zu einer Masse von ca. 350 u möglich.³⁹ Abbildung 6.2 zeigt dazu zwei Massenspektren bei einem Brennerabstand von $h = 10$ mm und $h = 11$ mm. Bei einem Brennerabstand von $h = 10$ mm erkennt man zwischen den intensiven Signalgruppen der Fullerene (mit einem F gekennzeichnet) noch die Signale der PAH-Ionen. Bei einem Brennerabstand von $h = 11$ mm sind nur noch die Signale der Fullerene zu sehen.

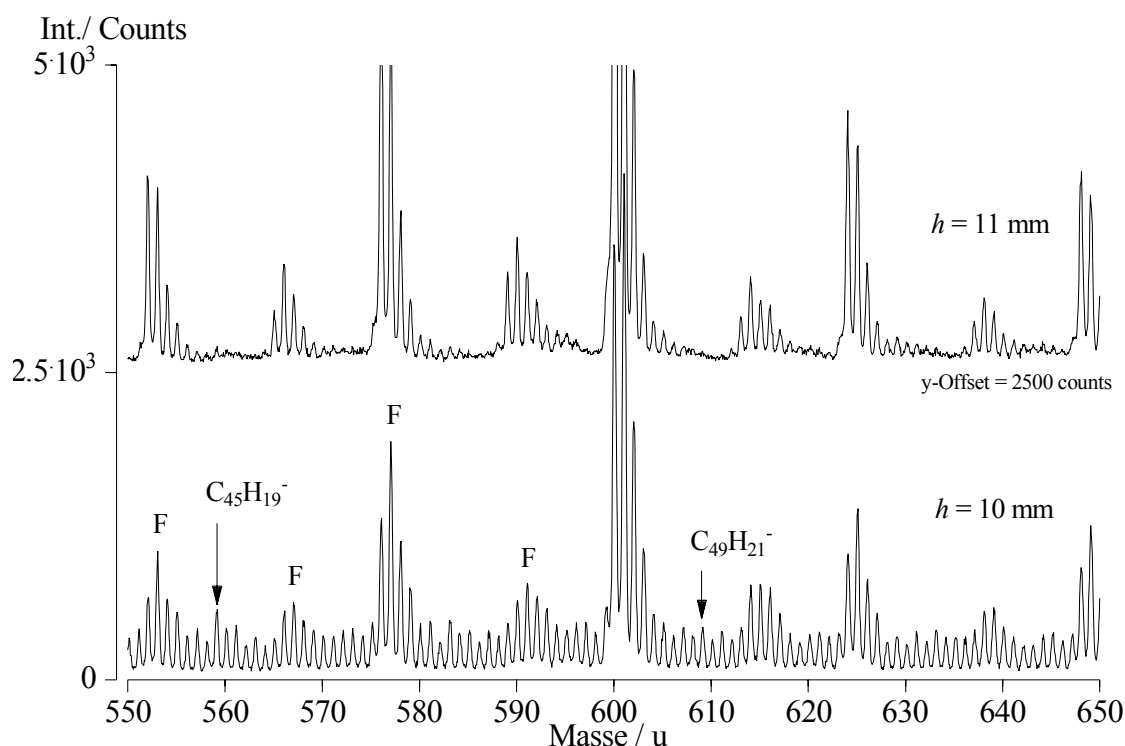
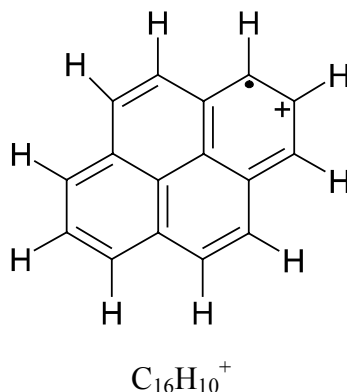


Abbildung 6.2: Massenpektren einer Benzol/0,72/42/27-Flamme. Bei einem Brennerabstand von $h = 10 \text{ mm}$ (unten) und $h = 11 \text{ mm}$ (oben, y-Offset = 2500 counts). Ohne ^{13}C -Isotopenkorrektur.

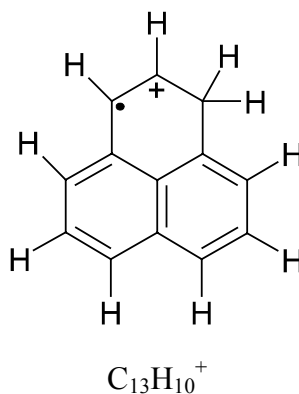
Die gleiche Einteilung der neutralen PAH in Gruppen gemäß ihrer Parität der C- und der H-Anzahl kann auch bei den Ionen verwendet werden. Im folgenden sind, geordnet nach der Parität, Strukturbeispiele für positive PAH-Ionen gegeben. Man unterscheidet hierbei zwischen einer ionisierten und einer protonierten Form des PAH.

g,g-PAH⁺

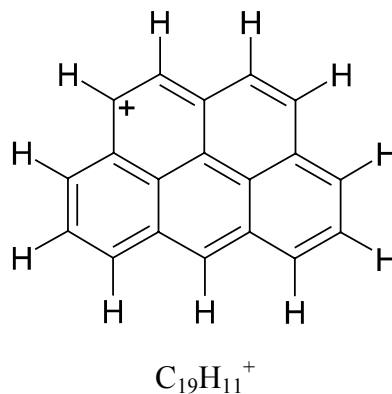
Bei einem PAH^+ mit gerader Kohlenstoff- und Wasserstoffanzahl kann es sich um das Radikalkation des entsprechenden neutralen PAH handeln. So ist $\text{C}_{16}\text{H}_{10}^+$ die radikalische Form des neutralen PAH $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ (Pyren). Dieses Ion kann auch als ionisierte Form des PAH angesehen werden.

**u,g-PAH⁺**

PAH⁺ mit einer ungeraden Kohlenstoff- und einer geraden Wasserstoffanzahl sind wie die g,g-PAH⁺ Radikalkationen der entsprechenden neutralen PAH und sind dementsprechend wieder als ionisierte PAH interpretierbar. So ist $C_{13}H_{10}^+$ die ionisierte Form des Phenalen.

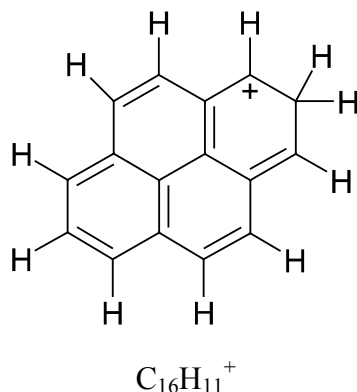
**u,u-PAH⁺**

u,u-PAH⁺ kann man zum einen als ionisierte Form eines neutralen PAH-Radikals ansehen (so ist $C_{19}H_{11}^+$ die ionisierte Form des radikalischen $C_{19}H_{11}$ -PAH), daneben kann es sich allerdings auch um ein protoniertes u,g-PAH-Molekül handeln.



g,u-PAH⁺

Bei den g,u-PAH⁺ kann es sich um einen protonierten PAH handeln, wie z. B. das protonierte Pyren.

**6.2.1 Negative PAH-Ionen**

Im folgenden sollen die negativen PAH-Ionen näher beschrieben werden. Die Abbildung 6.3 zeigt dazu einen Spektrumsausschnitt bei einem Brennerabstand von $h = 9$ mm. Wie in diesem Spektrum zu sehen ist, bilden die PAH⁻ Gruppen aus, wobei die Gruppenschwerpunkte in einem Abstand von ca. 12 u liegen. Es handelt sich bei diesen Gruppen um PAH⁻ gleicher Kohlenstoffanzahl aber unterschiedlicher Wasserstoffanzahl. Unter einem Signal liegt dabei nicht nur ein einziges PAH⁻-Ion, sondern sehr wahrscheinlich ein Isomergemisch. Am rechten Rand der PAH-Gruppen überlagern die sauerstoffhaltigen Ionen die PAHs, was zu einer Verbreiterung der Gruppen führt. Diese sauerstoffhaltigen Ionen sind teilweise auch noch bei $h = 9$ mm in recht hoher Intensität vorhanden, so daß diese deutlich am rechten Rand der PAH-Gruppen hervorstechen (zu sehen am Beispiel des $C_{28}H_{15}O^-$ in Abbildung 6.3). Bis zu einer Masse von ca. 470 u weisen die aufeinanderfolgenden Gruppen sehr unterschiedliche Intensitäten auf. Die im Spektrum erkennbaren Gruppen hoher Intensität entsprechen PAH⁻ mit ungerader Kohlenstoffanzahl (ungerade PAH⁻, oder kurz u-PAH⁻), die Gruppen niedriger Intensität denen mit gerader Kohlenstoffanzahl (gerade PAH⁻, g-PAH⁻). Mit steigender Masse werden die Intensitätsunterschiede zwischen den geraden und ungeraden PAH⁻-Ionen geringer, und man beobachtet, wie die Gruppen beginnen, ineinanderzulaufen. Dies liegt darin begründet, daß die PAHs mit steigender Kohlenstoffanzahl in der Lage sind, eine immer größere „Bandbreite“ des Wasserstoffgehaltes zu erreichen, was zu einer Verbreiterung der Gruppen führt. Im Abschnitt 6.2.1.2 werden die Ergebnisse bezüglich des Wasserstoffgehaltes näher dargestellt.

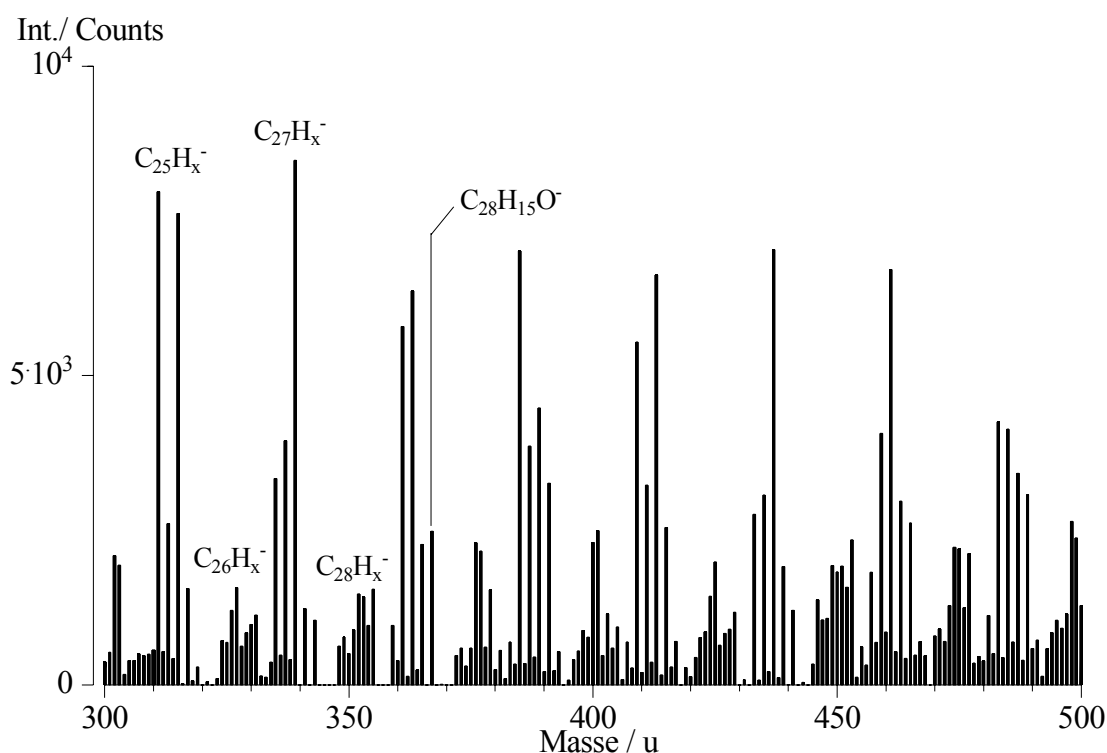


Abbildung 6.3: Massenspektrum negativer Ionen. Brennerabstand $h = 9$ mm.
Benzol/0,72/42/27. Mit ^{13}C -Isotopenkorrektur.

6.2.1.1 Brenner-Abstandsprofile negativer PAH-Ionen

Ungerade PAH

Eine weitere Möglichkeit, das Verhalten der negativen PAH-Ionen zu beschreiben, bietet sich über deren Brennerabstandsprofile. Anhand der Benzol/0,72/42/27-Flamme soll zuerst ein allgemeiner Überblick gegeben werden. Die Abbildung 6.4 zeigt die Profile ungerader PAH^- der Massen 163 u (C_{13}H_7), 287 u ($\text{C}_{23}\text{H}_{11}$), 409 u ($\text{C}_{33}\text{H}_{13}$) und 531 u ($\text{C}_{43}\text{H}_{15}$). Diese Massen sind jeweils die intensitätsstärksten PAH ihrer Gruppe. Dabei sei wieder auf die Überlappung der Profile der oxo- PAH^- und der PAH^- hingewiesen. So erkennt man deutlich an den Profilen im Bereich von $h = 2$ mm bis ca. 7 mm die Verläufe der sauerstoffhaltigen Ionen, während im Bereich von $h = \text{ca. } 7$ bis 10 mm die Profilverläufe die Intensitäten der PAH^- wiedergeben. Im Falle des PAH $\text{C}_{43}\text{H}_{15}^-$ (531 u) werden die beiden Profilverläufe nicht mehr aufgelöst, da sie zu dicht aneinander liegen.

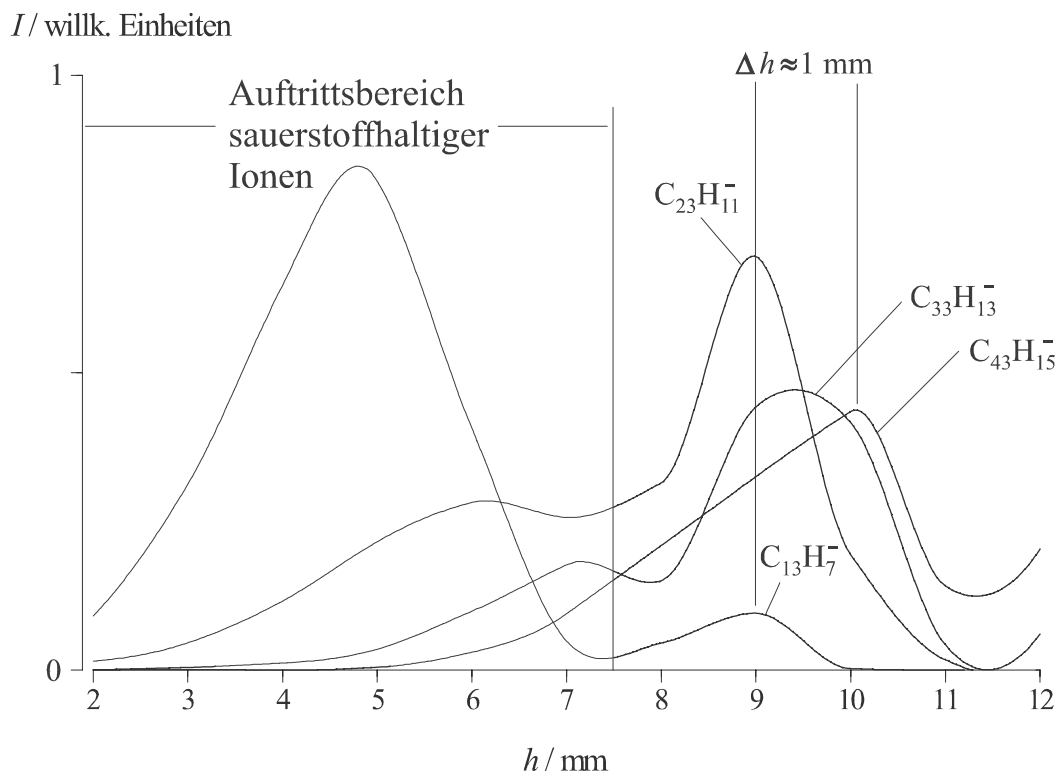


Abbildung 6.4: Profile negativer ungerader PAH-Ionen: $C_{13}H_7^-$ (163 u), $C_{23}H_{11}^-$ (287 u), $C_{33}H_{13}^-$ (409 u) und $C_{43}H_{15}^-$ (531 u), Benzol/0,72/42/27.

Betrachtet man die Profilverläufe der PAH, so erkennt man eine Verschiebung der Profilmaxima zu höheren Brennerabständen mit steigender Masse. Auffallend ist allerdings, daß sich das Profilmaximum von einem PAH der Masse 163 u bis zu einem PAH der Masse 409 u nur um ca. 1 mm zu größeren Brennerabständen verschiebt. Des weiteren erkennt man einen „Grenzabstand“, jenseits von dem die Intensitäten keines PAH mehr ansteigen. Diese liegt bei einem Brennerabstand von ca. 10 mm und wird im folgenden als Konvergenzabstand bezeichnet.

Man beobachtet nicht nur in Abhängigkeit der Anzahl der C-Atome einer Verschiebung der Profilmaxima, sondern auch innerhalb einer PAH-Gruppe kommt es zu Verschiebungen des Profilmaximums. Gut zu sehen ist dies z. B. in der PAH-Gruppe $C_{53}H_x^-$ (siehe Abbildung 6.5). Mit wachsendem Wasserstoffgehalt verschieben sich die Profilmaxima zu immer kleineren Brennerabständen, dabei beträgt diese Verschiebung im Falle von $C_{53}H_{17}^-$ bis $C_{53}H_{22}^-$ ca. 1 mm.

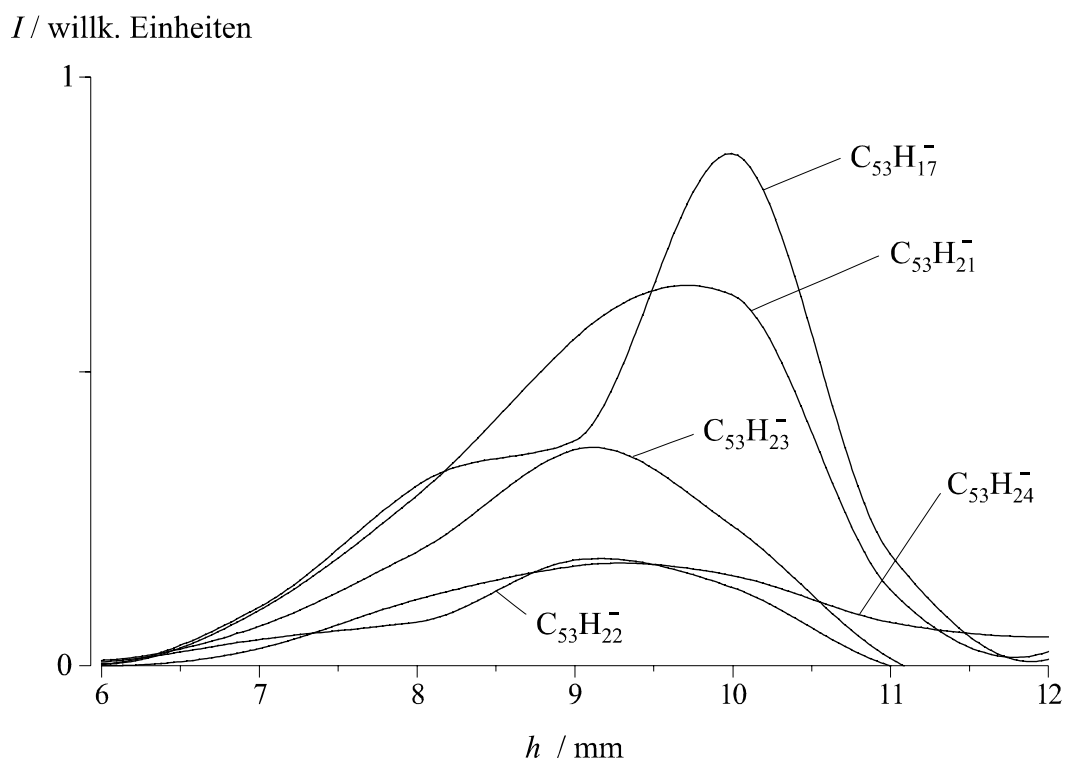


Abbildung 6.5: Profile negativer Ionen der PAH-Gruppe $C_{53}H_{17-24}$.
Benzol/0,72/42/27.

Gerade PAH

Für die geraden PAH^- beobachtet man ebenso wie für die ungeraden mit steigender Masse eine Verschiebung der Profilmaxima zu höheren Brennerabständen hin. Wie bei den ungeraden PAH^- ist die Verschiebung der Profilmaxima mit steigender Masse gering, sie ist jedoch mit etwas über 2 mm größer als im Falle der ungeraden Ionen (siehe Abbildung 6.6). Auch bei den Profilen der geraden PAH-Ionen kommt es zur Ausbildung von Doppelmaxima, wobei die sauerstoffhaltigen negativen PAH-Ionen wieder für das erste Maximum verantwortlich sind.

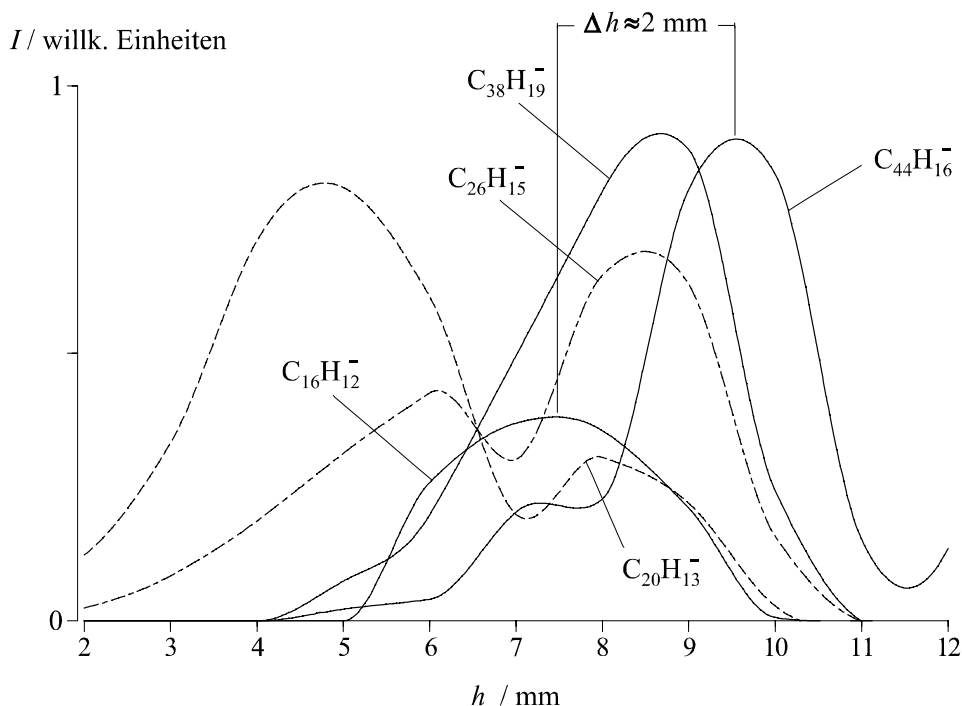


Abbildung 6.6: Profile der negativen PAH-Ionen $C_{20}H_{13}$ (253 u), $C_{26}H_{15}$ (327 u), $C_{38}H_{19}$ (475 u) und $C_{44}H_{16}$ (544 u), Benzol/0,72/42/27.

6.2.1.2 Wasserstoffgehalt negativer PAH-Ionen

Anhand von sogenannten CH-Diagrammen lässt sich gut der bevorzugte Wasserstoffgehalt der negativen PAH-Ionen zeigen. Bei dieser Art von Diagramm trägt man die Anzahl der H-Atome der PAH gegen die Anzahl der C-Atome auf. Ein in der Flamme nachgewiesener PAH wird dabei durch ein Quadrat im Diagramm gekennzeichnet. (Siehe Abbildung 6.7. Der besseren Übersichtlichkeit halber werden ausgefüllte und leere Quadrate verwendet.) Vertikal findet man somit die PAH-Gruppen aufgetragen, beispielsweise $C_{25}H_{11-15}$. In horizontaler Ausrichtung findet man die Vertreter der PAH-Gruppen mit einem bestimmten Wasserstoffgehalt, beispielsweise $C_{21-39}H_{13}$. Die in dem Diagramm eingezeichnete Linie führt durch die Summenformeln der PAH mit maximal kondensierten Kohlenstoffsechsringstrukturen. Im Falle der g,g-PAH sind dies $C_{16}H_{10}$ (Pyren), $C_{24}H_{12}$ (Coronen), $C_{32}H_{14}$ (Ovalen), $C_{42}H_{16}$ (Circumpyren), $C_{54}H_{18}$ (Circumcoronen), und $C_{66}H_{20}$ (Circumovalen). Im Falle der u,u-PAH sind dies $C_{13}H_9$ (Phenalen), $C_{19}H_{11}$ (Benzo[cd]pyren), $C_{27}H_{13}$ (Benzo[cd]coronen), $C_{37}H_{13}$ (Circumphenalen), $C_{47}H_{17}$ (Circumbenzo[cd]pyren) und $C_{59}H_{19}$ (Circumbenzo[bc]coronen). Diese Strukturen haben die größte kinetische und thermodynamische Stabilität.⁴⁹

Als eine willkürliche Festlegung zur Beschreibung des Wasserstoffgehaltes eines PAH werden PAH, die über dieser Linie liegen (sie haben ein höheres H/C-Verhältnis als die auf der Linie liegenden PAH), als wasserstoffreich, und PAH, welche unterhalb dieser Linie liegen, als wasserstoffarm bezeichnet. Im Falle der negativen Ionen kann

ein CH-Diagramm nur für die ungeraden PAH angegeben werden, da für die geraden Ionen die Überlappung mit den sauerstoffhaltigen Ionen zu stark ist, um genaue Aussagen über den wasserstoffreichen Rand der PAH-Gruppe zuzulassen. Dabei ist nur die Darstellung für einen Brennerabstand von $h = 9$ mm sinnvoll, da bei kleineren Abständen die Überlappung mit den oxo-PAH auch für die u-PAH zu groß ist, und da bei höheren Brennerabständen die PAH bereits weitgehend abgebaut sind. (Negative PAH-Ionen sind somit für ein Studium des PAH-Wachstums, bei welchem es darauf ankommt, die Änderung der PAH-Konzentrationen und -Verteilung mit dem Brennerabstand zu erfassen, nicht geeignet.)

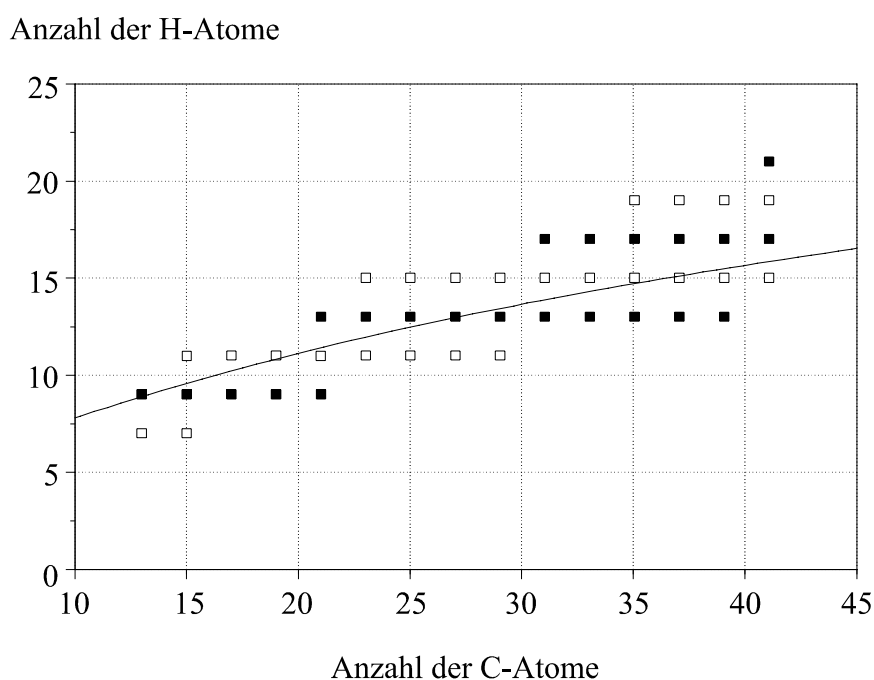


Abbildung 6.7: CH-Diagramm der u,u-PAH⁻-Ionen einer Benzolflamme bei $h = 9$ mm. Benzol/0,72/42/27.

Man erkennt gut die eng an der Linie der höchstkondensierten Kohlenstoffsechsringe entlang verlaufende Verteilung der PAH⁻-Ionen. Dabei ist die Variation in der Wasserstoffanzahl einer PAH-Gruppe bei kleinen Kohlenstoffanzahlen gering. So werden z. B. lediglich C₁₇H₉⁻ und C₁₇H₁₁⁻ nachgewiesen. Mit steigender Kohlenstoffanzahl variiert auch die Wasserstoffanzahl innerhalb einer Gruppe stärker. So reicht die Wasserstoffanzahl innerhalb der C₃₇-Gruppe von H₁₃ bis H₁₉. Mit steigender Kohlenstoffanzahl erkennt man ebenso die Tendenz, zunehmend wasserstoffreichere PAH auszubilden.

Eine weitere Möglichkeit, den Wasserstoffgehalt der PAH zu veranschaulichen, sind die sogenannten Kohlenstoffverteilungskurven.⁴⁶ Dabei trägt man die Intensitäten der PAH mit gleicher Wasserstoffanzahl gegen die Kohlenstoffanzahl auf. Im Falle der negativen Ionen werden an dieser Stelle nur die Kohlenstoffverteilungskurven der u,u-PAH dargestellt, da diese hohe Intensitäten und regelmäßige Kurvenverläufe aufweisen.

So nehmen die durchschnittlichen Intensitäten von den u,u- über die g,g- und die g,u- zu den u,g-PAH⁻ hin ab. Dabei werden auch die Kurvenverläufe zunehmend unregelmäßiger und eine Auswertung dieser Kohlenstoffverteilungskurven erscheint im Rahmen dieser Arbeit nicht sinnvoll.

Die Kohlenstoffverteilungskurven der u,u-PAH⁻ können verlässlich nur für PAH mit einer Wasserstoffanzahl von 9 bis 15 und mit einer Kohlenstoffanzahl von 13-41 angegeben werden. Dies liegt darin begründet, daß sich zum einem mit höherer Masse die Signale der PAH⁻ mit denen der Fulleren-Ionen überlagern. Zum anderen kommt es bei wasserstoffreichen PAH⁻ – mit einem Profilmaximum bei $h = 7-8$ mm – zu Überlagerungen mit schweren Oxo-PAH⁻, welche ihr Profilmaximum ebenfalls in diesem Bereich haben. Aus diesem Grund beginnt die u-C_xH₁₃ Kurve in Abbildung 6.8 erst bei einer Kohlenstoffanzahl von C₂₅. Die durch ausgefüllte Symbole hervorgehobenen PAH sind PAH, welche eine Circum-Struktur ausbilden.

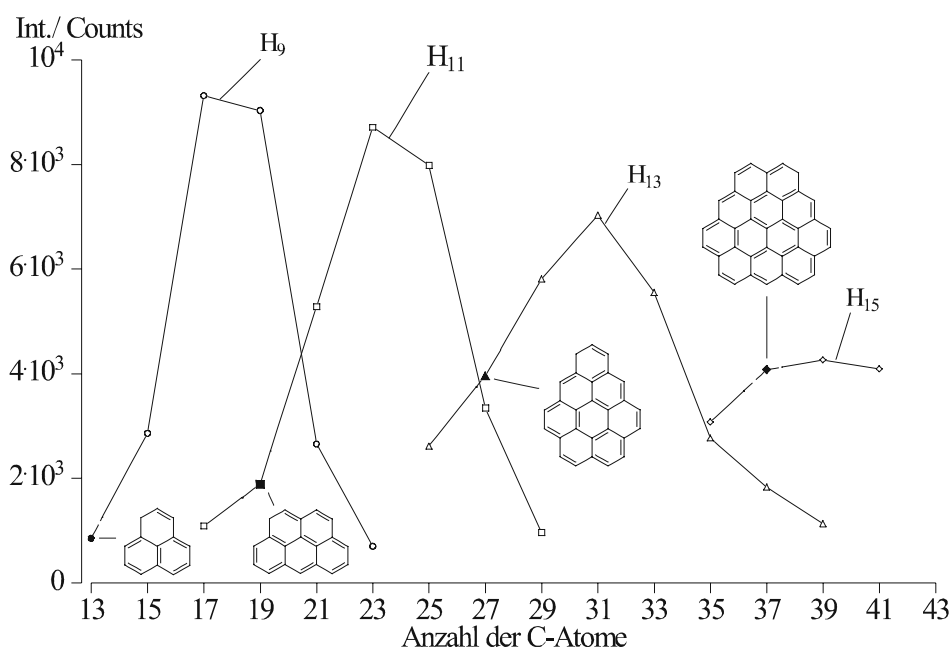


Abbildung 6.8: Kohlenstoffverteilungskurven für PAH⁻ mit ungerader C- und ungerader H-Anzahl. Brennerabstand $h = 9$ mm, Benzol/0,72/42/27.

Man erkennt, wie sich die Verteilungskurven mit steigender Wasserstoffanzahl zu höheren Kohlenstoffanzahlen verschieben, die PAH werden also mit zunehmender Masse wasserstoffreicher.

6.2.1.3 Einfluß des Chlorbenzolzusatzes

Entgegen den Erwartungen, daß man nach Zusatz von Chlorbenzol in der Lage sein sollte, chlorierte PAH-Ionen zu finden, gelingt der Nachweis chlorierter PAH⁻ nicht.

Auch bei den positiven PAH-Ionen können chlorierte Vertreter dieser Verbindungsklasse nicht nachgewiesen werden. Lediglich bei der Untersuchung neutraler Verbindungen in chlordotierten Flammen konnten kleine chlorierte PAH nachgewiesen werden.⁴²

Bei den negativen PAH-Ionen findet sich in der chlorhaltigen Flamme keine grundlegende Veränderung im C/H-Gehalt der PAH-Ionen im Vergleich zur reinen Benzolflamme. Ein CH-Diagramm, wie in Abbildung 6.7 für die chlorfreie Flamme gezeigt, hätte also ein identisches Aussehen. Wohl werden aber die Intensitäten der PAH^- beeinflusst. Und zwar dahingehend, daß innerhalb einer PAH-Gruppe die wasserstoffreichen PAH^- durch die Zugabe von Chlor in ihrer Intensität abgesenkt werden, während die wasserstoffärmeren PAH^- angehoben werden. Durch die starke Überlagerung mit den Oxo- PAH^- läßt sich dies am übersichtlichsten an ausgesuchten Verbindungen anhand ihrer Profile zeigen. In Abbildung 6.9 werden dazu die Profile der PAH $\text{C}_{31}\text{H}_{13}^-$ (385 u), $\text{C}_{31}\text{H}_{15}^-$ (387 u) und $\text{C}_{31}\text{H}_{19}^-$ (391 u) gezeigt.

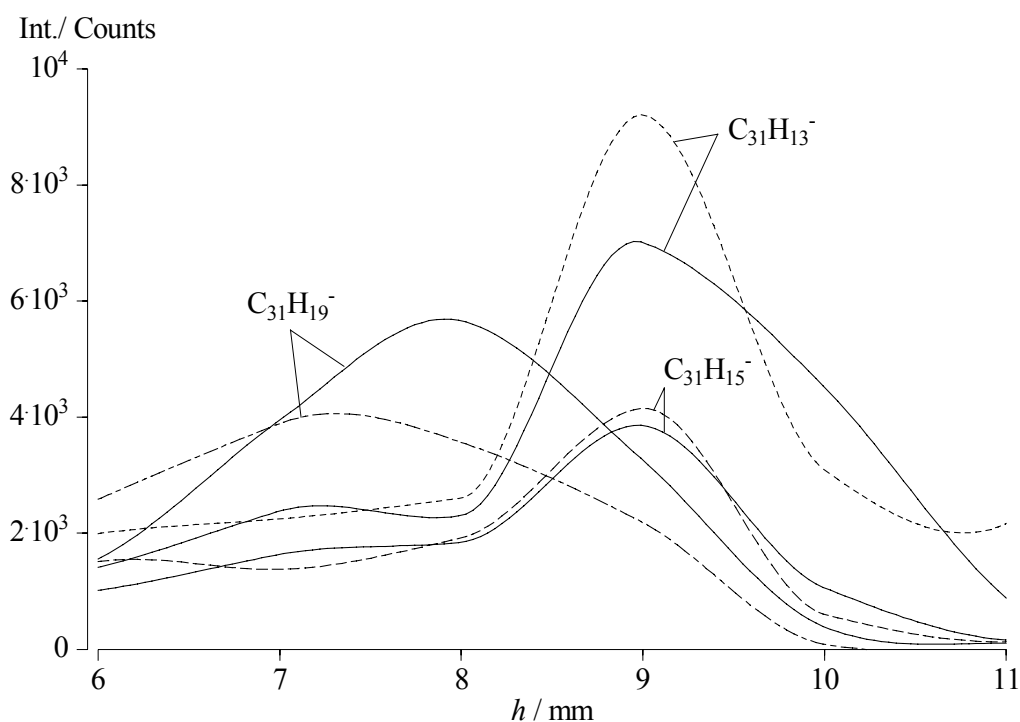


Abbildung 6.9: Vergleich der Profile der negativen PAH-Ionen $\text{C}_{31}\text{H}_{13-19}$ in der Flamme mit (gestrichelte Linie) und ohne (durchgezogene Linie) Chlorbenzolzusatz. Benzol/0,72/42/27/(10 % Chlorbenzol).

Der wasserstoffarme PAH $\text{C}_{31}\text{H}_{19}^-$ (391 u) wird in seiner Intensität abgesenkt, während die wasserstoffärmeren PAH $\text{C}_{31}\text{H}_{13}^-$ (385 u) und $\text{C}_{31}\text{H}_{15}^-$ (387 u) angehoben werden. Dabei findet man allgemein, daß die Anhebung der Intensität umso stärker ist, je wasserstoffärmer der PAH ist. Es gibt allerdings auch Ausnahmen, wie z. B. die $\text{C}_{21}\text{H}_x^-$ - und die $\text{C}_{37}\text{H}_x^-$ -Gruppe. So wird die Intensität des $\text{PAH}^- \text{C}_{21}\text{H}_{11}^-$ durch den Chlorzusatz

stärker angehoben als die des $C_{21}H_9^-$, ebenso wie die Intensität des $C_{27}H_{11}^-$ stärker angehoben wird als die des $C_{27}H_{13}^-$.

Um den Einfluß des Chlorbenzols auf die PAH^- mit zunehmender Masse zu untersuchen, werden im folgenden Diagramm die Intensitäten der jeweils wasserstoffärmsten u- PAH^- der jeweiligen PAH-Gruppe für die chlorfreie und die chlordotierte Flamme vergleichend aufgetragen (Brennerabstand $h = 9$ mm). Eine Diskussion bei verschiedenen Brennerabständen ist wegen der Überschneidung mit den sauerstoffhaltigen Ionen nicht möglich und findet sich deswegen bei der Darstellung der positiven Ionen.

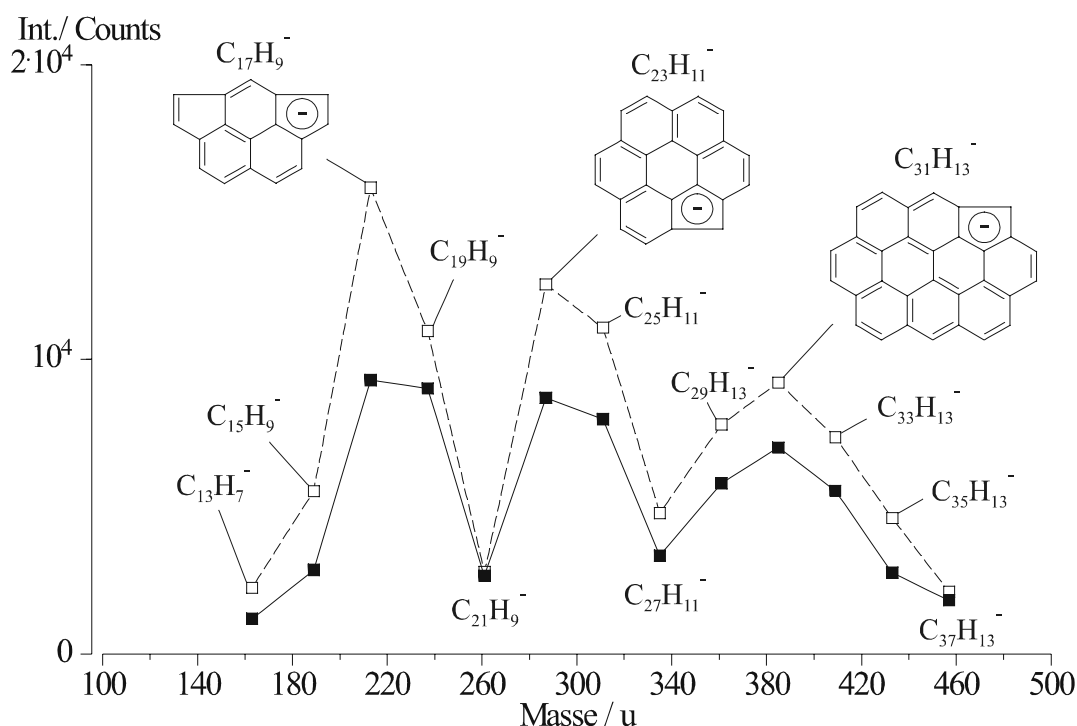


Abbildung 6.10: Vergleich der Intensitäten wasserstoffarmer PAH in der Flamme mit (gestrichelte Linie) und ohne Chlorbenzolzusatz (durchgezogene Linie). Mit Strukturvorschlägen. Benzol/0,72/42/27/(10 % Chlorbenzol). Brennerabstand $h = 9$ mm.

Man findet, daß die H-armen negativen PAH-Ionen in ihren Intensitäten drei Maxima durchlaufen, welche bei $C_{17}H_9^-$ (213 u), $C_{23}H_{11}^-$ (287 u) und $C_{31}H_{13}^-$ (385 u) liegen. Die Intensitäten in der chlordotierten Flamme liegen dabei in allen Fällen über denen der reinen Benzolflamme. Dies ist in Abbildung 6.11 dargestellt, in welcher die Intensitäten der chlorhaltigen Flamme durch die der reinen Benzolflamme dividiert und gegen die Masse aufgetragen wurden.

Von $C_{13}H_7^-$ (163 u) an beobachtet man eine immer geringere Intensitätserhöhung, bis bei $C_{21}H_9^-$ (261 u) die Intensitäten in beiden Flammen fast identisch sind. Erst nach einem Sprung des Wasserstoffgehaltes von C_xH_9 auf C_xH_{11} hin steigt der Quotient noch

einmal sprunghaft an, um dann bis $C_{37}H_{13}^-$ im Mittel leicht abzufallen. Eine Ausnahme bildet dabei das Ion $C_{35}H_{13}^-$ (433 u). In diesem Fall beobachtet man eine außergewöhnlich starke Erhöhung der Intensität durch den Chlorbenzol-Zusatz. Im Mittel findet man somit mit steigender Masse eine Abnahme des Chloreinflusses auf die wasserstoffarmen PAH^- , wobei diese Abnahme bei den $C_xH_9-PAH^-$ am stärksten zu Tage tritt.

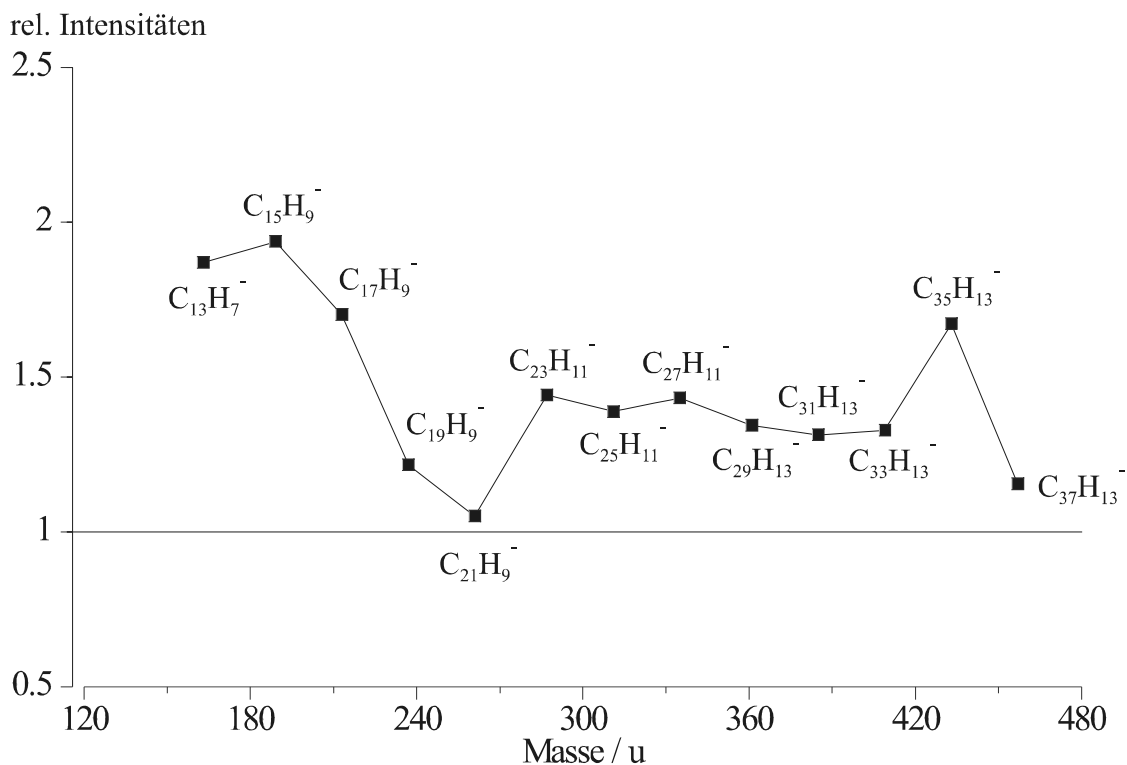


Abbildung 6.11: Auftragung der Quotienten der Intensitäten der wasserstoffärmsten PAH^- der chlorhaltigen Flamme durch die entsprechenden Intensitäten der chlorfreien Flamme gegen die Masse. Benzol/0,72/42/27/(10 % Chlorbenzol). Brennerabstand $h = 9$ mm.

Eine gute Übersicht über das Verhalten der PAH bei Chlorzusatz erhält man über die schon erwähnten Kohlenstoffverteilungskurven. In Abbildung 6.12 sind die Kohlenstoffverteilungskurven für ungerade PAH^- -Ionen mit und ohne Chlorbenzolzusatz dargestellt.

Betrachtet man die PAH^- , welche in den Profilmaxima der jeweiligen Kohlenstoffverteilungskurven liegen ($C_{17}H_9^-$, $C_{23}H_{11}^-$, $C_{31}H_{13}^-$ und $C_{39}H_{15}^-$), so erkennt man die Anhebung der Intensitäten dieser wasserstoffarmen PAH^- durch den Zusatz von Chlorbenzol. Dabei wird der Chloreinfluss mit steigender Masse geringer. So nähern sich die Kohlenstoffverteilungskurven der reinen und der chlordotierten Flamme von den H_{11} - über die H_{13} - zu den H_{15} -PAH immer mehr einander an.

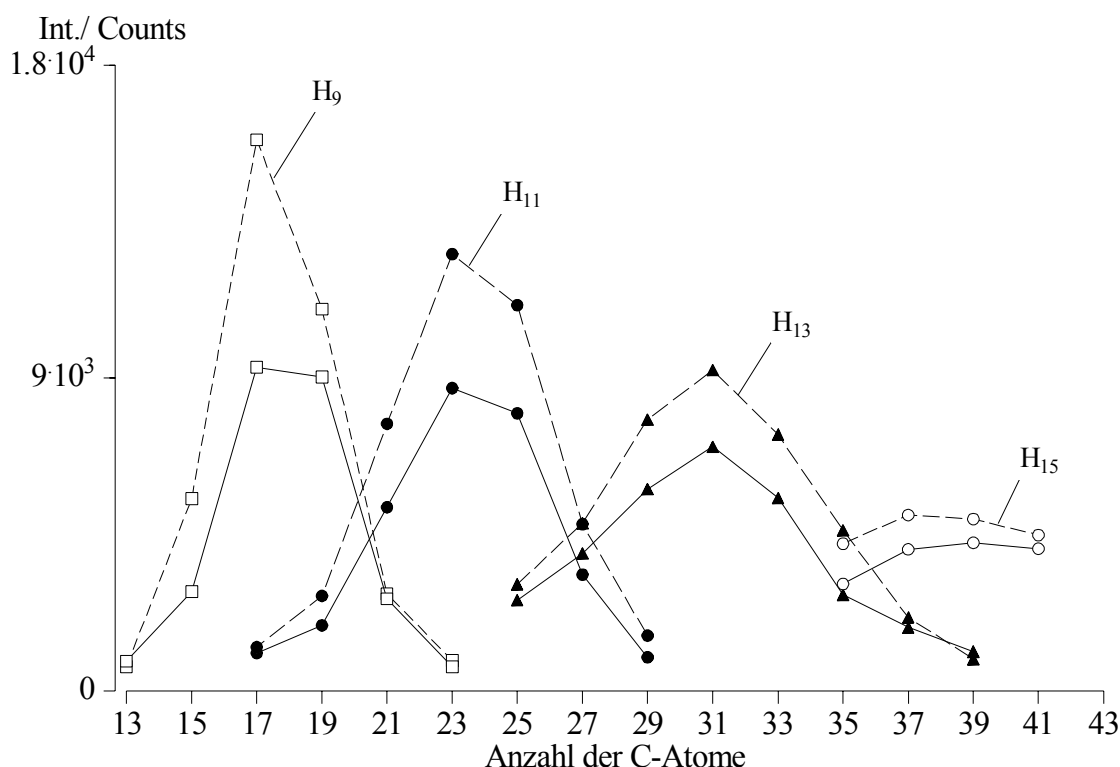


Abbildung 6.12: Kohlenstoffverteilungskurven der ungeraden PAH⁻-Ionen in der Benzolflamme mit und ohne Chlorbenzol. Brennerabstand $h = 9$ mm. Benzol/0,72/42/27/(10 % Chlorbenzol). Flamme mit Chlorbenzol gestrichelt dargestellt.

6.2.2 Positive PAH-Ionen

Positive PAH Ionen können bis zu einer Masse von über 4500 u nachgewiesen werden.¹⁵ Da diese Arbeit hauptsächlich auf einen Vergleich der negativen und der positiven Ionen abzielt, beschränkt sich der im folgenden betrachtete Massenbereich auf einige hundert u. Die Überlagerung der PAH⁺ mit sauerstoffhaltigen Ionen (dies führte bei den negativen Ionen zu Schwierigkeiten in der Zuordnung der Signale) spielt bei den positiven Ionen nur eine untergeordnete Rolle. Sauerstoffhaltige PAH kommen als positive Ionen nur in geringen Intensitäten vor und sind deshalb leichter von den PAH⁺ zu unterscheiden.

Im Falle der negativen Ionen war es aufgrund dieser Überlagerungen nicht möglich die Entwicklung der PAH⁻ mit steigendem Brennerabstand zu zeigen. Deshalb soll im folgenden dies für die positiven PAH-Ionen gezeigt werden. Zu diesem Zweck sind in Abbildung 6.13 Spektrumsausschnitte bei drei verschiedenen Brennerabständen (2, 4 und 6 mm) gezeigt.

Man beobachtet bereits bei einem Brennerabstand von 2 mm die Bildung von PAH⁺ bis zu einer Masse von ca. 450 u. Die Signalintensitäten fallen mit steigender Masse stetig ab, benachbarte Signale weisen dabei ähnlich hohe Intensitäten auf. Ein solches Spektrum kann dadurch erklärt werden, daß die gebildeten PAH⁺ einen sehr hohen Wasserstoffgehalt aufweisen. Es handelt sich dabei fast ausschließlich um ungerade PAH⁺, wobei auch sauerstoffhaltige Verbindungen nicht auszuschließen sind. Eine Zuordnung der einzelnen Massen zu konkreten Strukturen ist kaum möglich, da durch die starke Überlappung der PAH-Gruppen mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt schon die Bestimmung der Kohlenstoffanzahl schwierig ist.

Bei Verbindungen mit solch hoher Masse bei einem Brennerabstand von nur 2 mm liegt die Vermutung nahe, daß es sich dabei um Verbindungen handelt, welche durch Reaktionen an der Brenneroberfläche entstanden sind. In Experimenten mit dem Düsenbrenner, bei welchem ein Oberflächeneinfluß des Brenners auszuschließen ist, beobachtet man ebenfalls die Bildung dieser schweren PAH⁺ bei geringen Brennerabständen. Ein maßgeblicher Brennereinfluß kann somit ausgeschlossen werden.

Bei einem Brennerabstand von 4 mm erkennt man die Ausbildung von PAH-Gruppen. Dies hat seine Ursache in einem mit steigender Flammentemperatur schneller werdenden Abbau der sehr H-reichen PAH⁺. Ebenfalls werden mit abnehmendem Sauerstoffgehalt und zunehmender Temperatur die oxo-PAH⁺ schneller abgebaut. Es kommt immer noch zu Überlagerungen der einzelnen PAH-Gruppen, es ist aber jetzt möglich, diese Gruppen zu trennen.

Mit steigendem Brennerabstand ($h = 6$ mm) setzt sich der Abbau der H-reichen PAH⁺ weiter fort unter gleichzeitiger Bildung von PAH⁺ mit relativ hoch kondensierten Strukturen. Dies resultiert in den deutlich voneinander abgesetzten PAH-Gruppen.

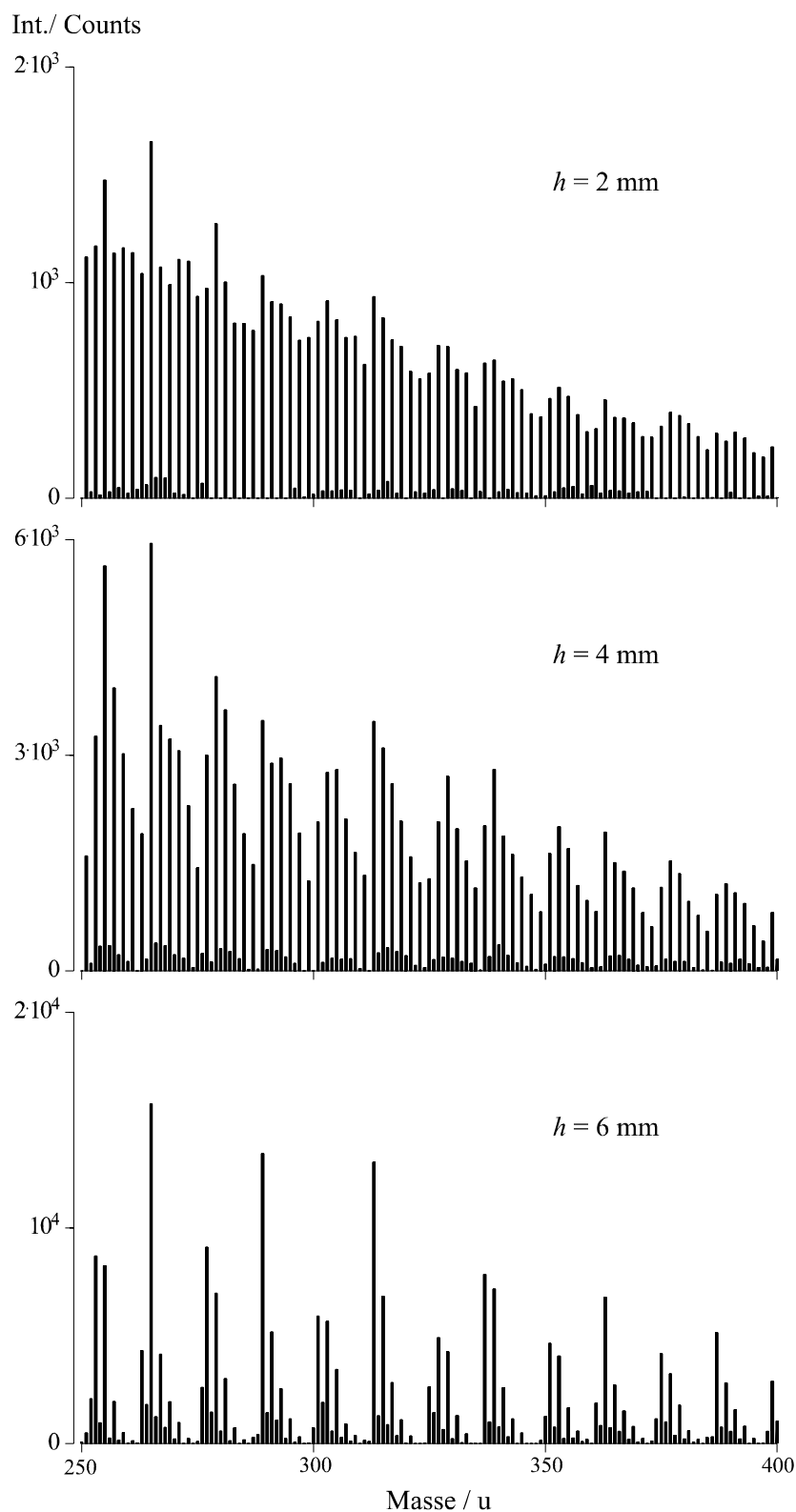


Abbildung 6.13: Spektrumsausschnitte positiver Ionen von 250 bis 400 u.
Benzol/0,72/42/27. Brennerabstand $h = 2, 4$ und 6 mm.
 ^{13}C -isotopenkorrigiert.

Ihre maximalen Intensitäten weisen die PAH^+ bei ca. $h = 9$ mm auf. Im folgenden Spektrum (Abbildung 6.14) wird vergleichend zu der Abbildung 6.3 (negative Ionen) ein Ausschnitt bei einem Brennerabstand von $h = 9$ mm für die positiven Ionen gezeigt.

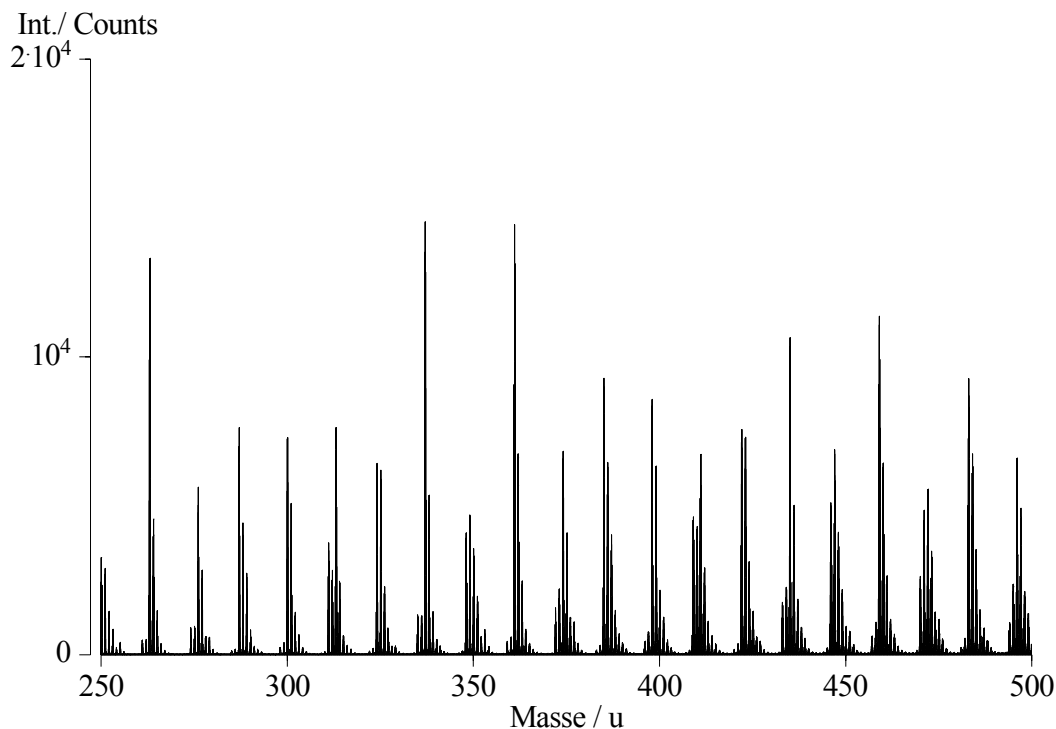


Abbildung 6.14: Spektrumsausschnitt positiver PAH-Ionen von 250 bis 500 u ($h = 9$ mm, Benzol/0,72/42/27). Nicht ^{13}C -isotopenkorrigiert.

Im Gegensatz zu den negativen Ionen sind die Gruppen klarer voneinander getrennt und auch mit höherer Masse (bis über 1000 u) findet keine Überlagerung der Signalgruppen statt, so daß eine eindeutige Zuordnung zu einer PAH-Gruppe möglich ist. In der Regel kommen ungerade PAH^+ in höheren Intensitäten vor als gerade. Der Unterschied ist allerdings nicht so stark ausgeprägt wie bei den negativen Ionen und mit steigender Masse gleichen sich u- PAH^+ und g- PAH^+ in ihren Intensitäten einander an.

In den Gruppen ist bei den ungeraden PAH^+ nach erfolgter ^{13}C -Isotopenkorrektur in den meisten Fällen ein PAH^+ deutlich als intensivster PAH zu erkennen. Ein zweiter u- PAH^+ in ähnlich hohen Intensitäten, wie bei den negativen Ionen, ist nur in wenigen Gruppen vorhanden. Bei den geraden PAH^+ hingegen findet man öfters zwei PAH^+ in ähnlich hohen Intensitäten.

6.2.2.1 Brenner-Abstandsprofile positiver PAH-Ionen

Studiert man die Profile der positiven PAH-Ionen, so stellt man fest, daß die Verschiebung der Profilmaxima mit steigender Masse, ebenso wie im Falle der negativen PAH-Ionen, nur sehr gering ist (siehe Abbildung 6.15). So kommt es im Falle der ungeraden PAH^+ bei einem Vergleich der beiden PAH^+ $\text{C}_{23}\text{H}_{11}$ (287 u) und $\text{C}_{69}\text{H}_{21}^+$ (849 u) nur zu einer Verschiebung um $\Delta h = 1$ mm. Im Unterschied zu den negativen Ionen (siehe Abbildung 6.6) handelt es sich bei den angegebenen Massen ausschließlich um PAH, d. h., es werden keine sauerstoffhaltigen Verbindungen der gleichen Masse nachgewiesen.

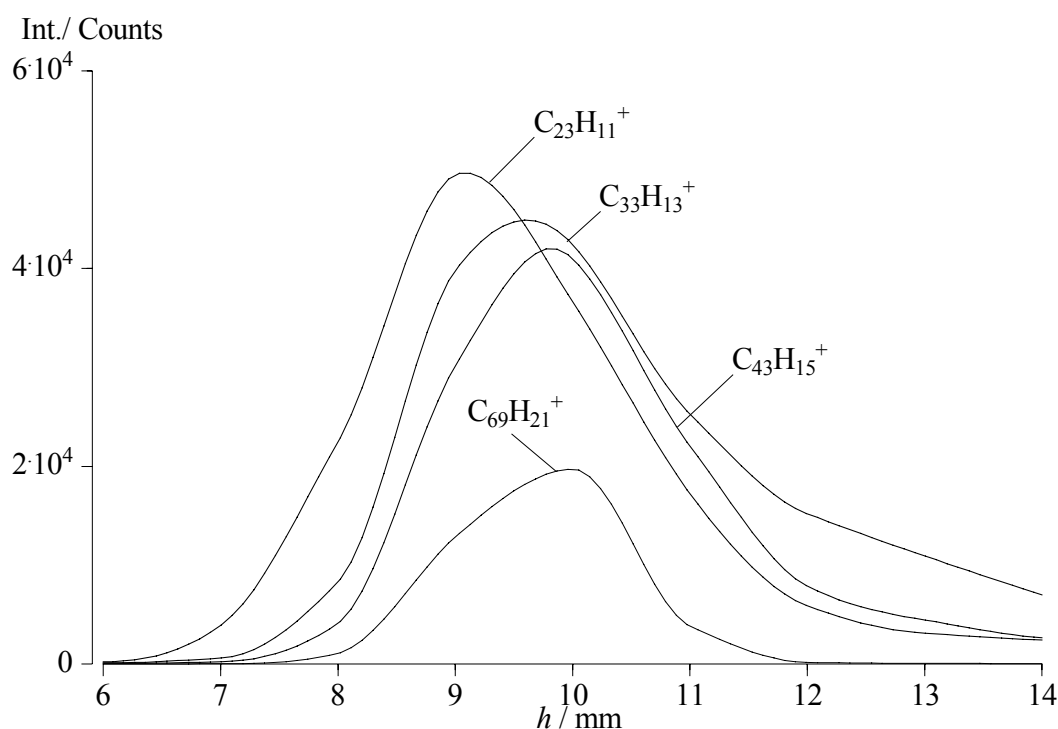


Abbildung 6.15: Profile positiver ungerader PAH-Ionen. $\text{C}_{23}\text{H}_{11}^+$ (287 u), $\text{C}_{33}\text{H}_{13}^+$ (409 u), $\text{C}_{43}\text{H}_{15}^+$ (531 u) und $\text{C}_{69}\text{H}_{21}^+$ (849 u). Benzol/0,72/42/27.

Ein Vergleich der positiven und negativen PAH-Ionen am Beispiel der PAH $\text{C}_{23}\text{H}_{11}$ und $\text{C}_{33}\text{H}_{13}$ (Abbildung 6.16) zeigt die Übereinstimmung der Lage der Profilmaxima der beiden Ionensorten. Auch der Anstieg der Profile im Bereich $h = 8-9$ mm ist in guter Übereinstimmung. Allerdings weisen die Profile der negativen PAH-Ionen einen steileren Abfall auf, so daß bei $h = 11$ mm diese fast vollständig verschwunden sind, während die PAH^+ bei diesem Brennerabstand noch Intensitäten um 50 % der Maximalintensität aufweisen. Der Konvergenzabstand für die Profilmaxima der PAH^+ liegt ebenso wie der der negativen Ionen bei $h = 10$ mm. Deutlich erkennt man wieder den Einfluß der negativen sauerstoffhaltigen Ionen auf die Profile für $h < 8$ mm.

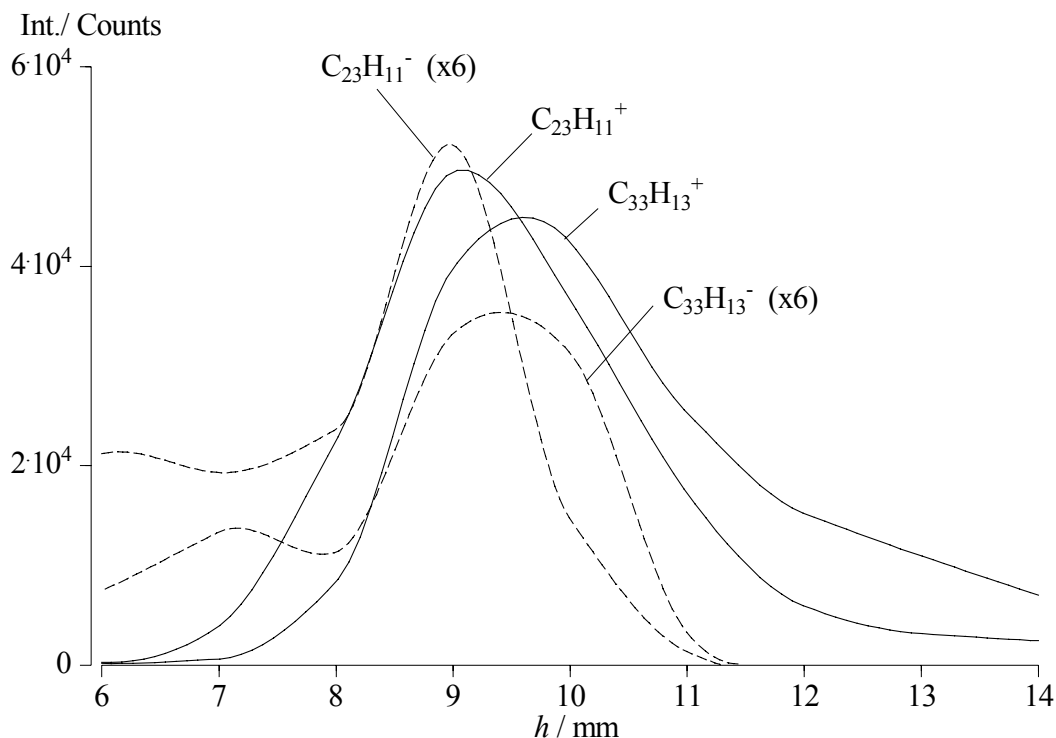


Abbildung 6.16: Vergleich der Profile negativer (gestrichelte Linien) und positiver (durchgezogene Linien) ungerader PAH-Ionen. C₂₃H₁₁ (287 u) und C₃₃H₁₃ (409 u). Benzol/0,72/42/27.

Vergleicht man die Profile schwerer positiver und negativer PAH-Ionen, beispielsweise C₅₃H₁₇ (653 u) bis C₅₃H₂₄ (660 u), so wird bestätigt, daß es sich bei den negativen Ionen dieser Masse tatsächlich um PAH handelt. So haben die PAH C₅₃H₁₇ (653 u) oder C₅₃H₂₂ (658 u) für beide Ionenarten fast identische Kurvenverläufe. Dabei ist selbst der abfallende Ast der Profile sehr ähnlich. Es zeigt sich, daß tendenziell eine Übereinstimmung der Profile der PAH⁺ und der PAH⁻ um so besser gegeben ist, je schwerer der PAH ist.

Bei den geraden PAH⁺ bietet sich das gleiche Bild wie bei den ungeraden. Die Maxima liegen zwischen $h = 9$ mm und $h = 10$ mm, und es findet sich ebenfalls ein Konvergenzabstand der Profilmaxima bei $h = 10$ mm.

Untersucht man den Einfluß des Wasserstoffgehaltes der PAH⁺ auf die Lage des Profilmaximums, so zeigt sich, daß mit steigender Masse der Wasserstoffgehalt einen immer geringeren Einfluß auf die Lage der Profile hat. Dabei werden die Profile mit abnehmendem Wasserstoffgehalt, analog den PAH⁻, zu größeren Brennerabständen verschoben. So findet sich bei den leichten PAH⁺ eine Verschiebung von bis zu 3 mm innerhalb einer Gruppe – beispielsweise von C₂₆H₁₀⁺ (322 u) zu C₂₆H₁₆⁺ (328 u) –

während bei schwereren PAH die Verschiebung nur ca. 1 mm beträgt, z. B. von $C_{53}H_{17}^+$ (653 u) zu $C_{53}H_{24}^+$ (660 u).

6.2.2.2 Wasserstoffgehalt positiver PAH-Ionen

Um die Variation des Wasserstoffgehalts der PAH^+ zu beschreiben, werden im folgenden die CH-Diagramme gezeigt, beginnend bei den geraden PAH^+ . Bei den positiven PAH-Ionen ist es, wie bereits ausgeführt, möglich, die Intensitäten der einzelnen PAH^+ relativ genau anzugeben. Dem wird in den folgenden Diagrammen Rechnung getragen, indem durch die Art und Größe der Quadrate die verschiedenen Intensitäten der PAH^+ wiedergegeben werden. Ein ausgefülltes Quadrat (\blacksquare) entspricht einer Intensität von 100-75 % gemessen am PAH^+ mit der höchsten Intensität in der entsprechenden Gruppe. Ein leeres Quadrat gleicher Größe (\square) entspricht 75-50 %, (\square) entspricht 50-25 %, und (\circ) entspricht 25-12,5 %.

Gerade PAH^+

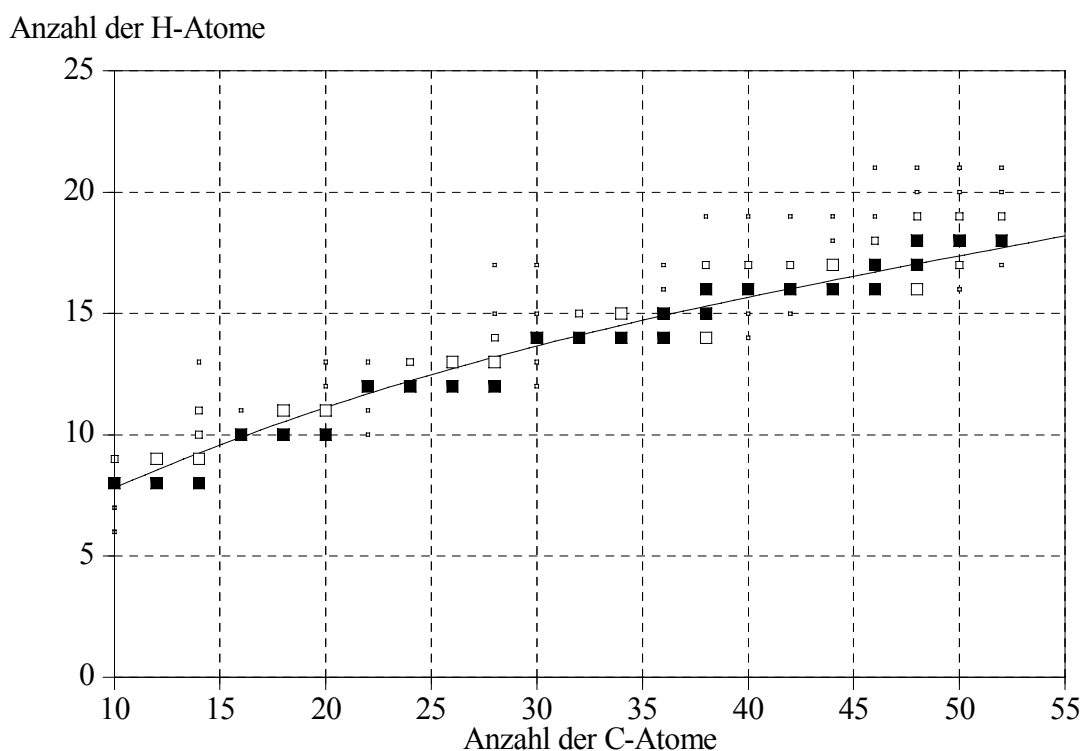


Abbildung 6.17: CH-Diagramm positiver gerader PAH-Ionen bei einem Brennerabstand von $h = 9$ mm. Benzol/0,72/42/27.

Die geraden PAH^+ verlaufen eng entlang der Linie der höchstkondensierten Sechsringstrukturen. Mit steigender Masse nehmen dabei die Bandbreiten der Kohlenstoff-Verteilungen bei gleichbleibender H-Anzahl zu.

So erstreckt sich in den kleineren Massenbereichen das Wasserstoffband z. B. für C_xH_{10} von 16 bis 20 C-Atomen. Im Bereich um 40 C-Atome sind es bereits 38 bis 46 C-Atome.

Ab 35 Kohlenstoffatomen findet sich in einigen Fällen in den PAH-Gruppen (vertikale Linie) neben dem PAH mit der höchsten Signalintensität noch ein weiterer PAH mit einer Intensität von 75 bis 100 % dieses PAHs.

Betrachtet man die vertikale PAH-Gruppe, welche am rechten Ende der Kohlenstoff-Verteilungen mit $N_H = \text{const.}$ liegt, so beobachtet man einen Anstieg der Intensitäten von wasserstoffreicheren Strukturen. So im Falle der PAH-Gruppen $C_{14}H_{8-13}^+$ oder $C_{28}H_{12-17}^+$. Bezogen auf die PAH^+ mit der höchsten Intensität gilt somit: ein Wechsel in dem H-Gehalt der PAH^+ wird eingeleitet durch die Ausbildung wasserstoffreicherer Strukturen in höheren Intensitäten in der Gruppe des wasserstoffärmeren PAH^+ . Dies sind PAH-Gruppen, in denen nicht ein einzelner PAH^+ durch eine besonders hohe Intensität heraussticht, sondern in denen PAH^+ mit verschiedenem Wasserstoffgehalt ähnlich hohe Konzentrationen aufweisen. Dieser Wechsel im H-Gehalt vollzieht sich immer dann, wenn sich der PAH^+ mit der höchsten Intensität einer Gruppe zu stark von der Linie der höchstkondensierten Kohlenstoffsechsringstrukturen entfernt. In diesem Fall werden besonders wasserstoffreiche PAH^+ in dieser PAH-Gruppe gebildet, wenn auch in geringeren Intensitäten. Dies kann man gut an der $C_{28}H_x^+$ -Gruppe erkennen. Der PAH^+ mit der höchsten Intensität dieser Gruppe ist $C_{28}H_{12}^+$ und liegt am Ende des H_{12} -Wasserstoffbandes, der wasserstoffreichste PAH^+ dieser Gruppe, $C_{28}H_{17}^+$, ist um fünf Wasserstoffatome reicher.

Man erkennt an diesem Verhalten, wie stark die Bestrebung der PAH^+ ist, ein C/H-Verhältnis einzunehmen, welches möglichst dicht an der Linie der höchstkondensierten Kohlenstoffsechsringstrukturen liegt. Beginnt sich der PAH^+ mit der höchsten Intensität zu sehr von diesem Verhältnis zu entfernen, so werden in der gleichen Gruppe PAH^+ gebildet, welche weitaus wasserstoffreicher als der entsprechende maximal kondensierte PAH sind. In der nächsten PAH-Gruppe erfolgt dann der Sprung des intensitätsstärksten PAH^+ zur H-reicheren Form. Allerdings beobachtet man dies nur für kleinere positive PAH-Ionen. Mit zunehmender Größe nimmt auch die Variation des H-Gehaltes zu. Aber auch mit zunehmender Größe des PAH-Ions gilt: Je weiter der intensitätsstärkste PAH^+ von der Linie der höchstkondensierten Kohlenstoffsechsringe abweicht, um so mehr H-reiche PAH^+ kommen in höheren Intensitäten in der entsprechenden PAH-Gruppe vor.

Ungerade PAH^+

Analog den geraden PAH^+ liegen auch die ungeraden PAH^+ dicht bei der Linie der höchstkondensierten Kohlenstoffsechsringstrukturen. Dabei zeigt sich ein etwas schmäleres Auftrittsband der u- PAH^+ und es finden sich somit innerhalb einer PAH-Gruppe nur wenige PAH^+ mit einem vom intensitätsstärksten PAH^+ abweichenden Wasserstoffgehalt. Insbesondere gilt dies für die kleinen PAH^+ , wo hingegen die g- PAH^+ sehr

wasserstoffreiche Strukturen ausbilden, insbesondere an den Übergängen zu dem Wasserstoffband mit der nächsthöheren Wasserstoffanzahl. Mit steigender Kohlenstoffanzahl beobachtet man, analog zu den geraden PAH⁺, eine Verbreiterung des Wasserstoffbandes. Dabei gleicht sich der Wasserstoffgehalt der g- und der u-PAH⁺ einander an.

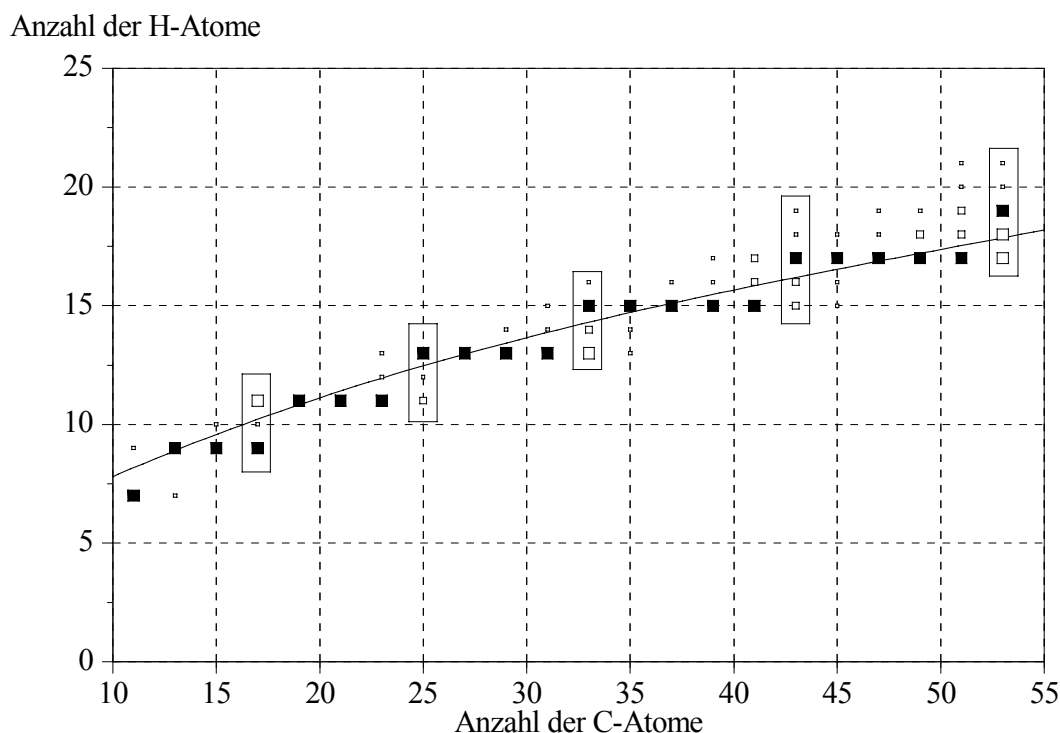


Abbildung 6.18: CH-Diagramm positiver ungerader PAH-Ionen bei einem Brennerabstand von $h = 9$ mm. Benzol/0,72/42/27.

Um die Veränderung des Wasserstoffgehaltes der PAH⁺ mit steigendem Brennerabstand zu studieren, eignen sich die oben gezeigten CH-Diagramme im Falle des hier gewählten C/O-Verhältnisses von 0,72 nur bedingt. Die Auftrittsbänder der PAH⁺ sind sehr schmal im Vergleich zu der bei anderen Autoren untersuchten Flamme mit einem C/O-Verhältnis von 0,80 (Lit.¹⁵) – die Veränderungen sind somit wesentlich unauffälliger. Des weiteren geben die CH-Diagramme nur eine relative Intensitätsverteilung innerhalb der PAH-Gruppen wieder. In den Kohlenstoffverteilungskurven hingegen wird jeder PAH in seiner absoluten Intensität aufgetragen, was eine genauere Betrachtung möglich macht.

In Abbildung 6.19 sind die Kohlenstoffverteilungskurven ungerader PAH⁺ für $h = 7$ mm bis $h = 11$ mm für die H₁₅-Verteilung gezeigt.

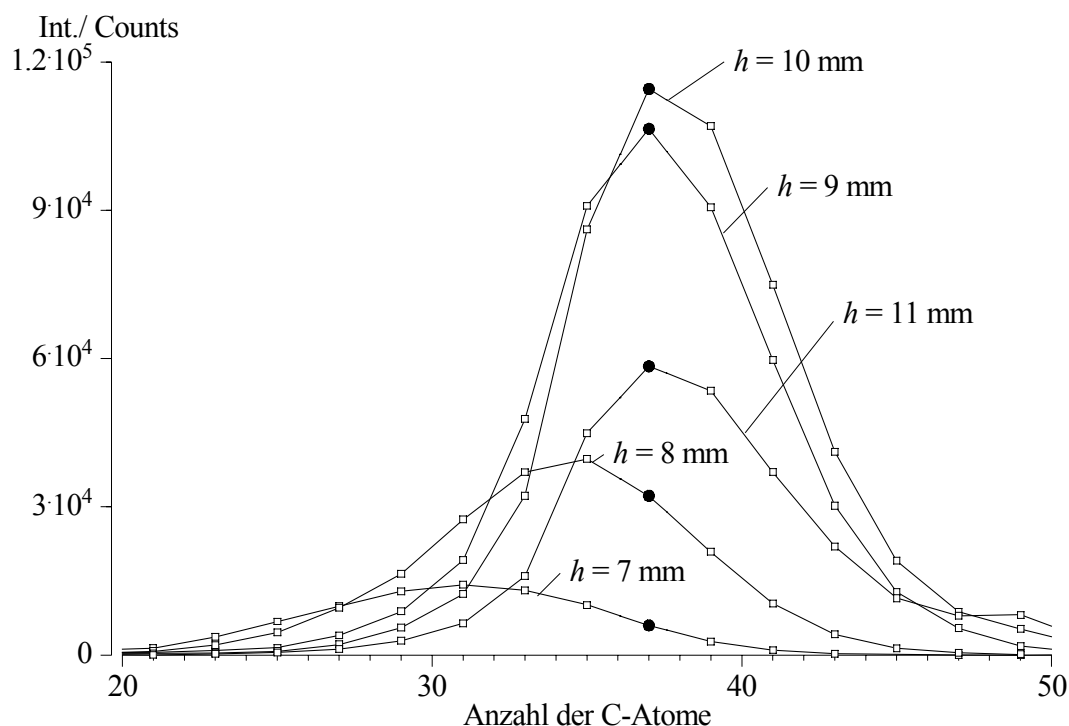


Abbildung 6.19: H_{15} -Kohlenstoffverteilungskurven ungerader PAH^+ bei $h = 7-11$ mm. Benzol/0,72/42/27.

Bei kleinen Brennerabständen ($h = 7$ mm) beobachtet man zuerst die Bildung kleiner PAH, welche überwiegend wasserstoffreich sind. Mit steigendem Brennerabstand (bis $h = 10$ mm) verschieben sich die Kohlenstoffverteilungskurven zu höheren Kohlenstoffanzahlen und erreichen gleichzeitig höhere Maximalintensitäten – es liegt also ein kontinuierliches PAH-Wachstum vor. Dabei wandern die maximal kondensierten PAH-Strukturen (fett hervorgehoben) immer weiter in Richtung Maximum der Kohlenstoffverteilungskurve - immer mehr PAH^+ liegen somit auf dem wasserstoffarmen Ast der Kurve. Es werden also immer größere PAH^+ unter gleichzeitiger Abnahme des Wasserstoffgehaltes gebildet. Hat die Kohlenstoffverteilungskurve ihr Maximum in der maximal kondensierten Struktur erreicht ($h = 9$ mm) dann wachsen die PAH^+ im weiteren Verlauf nur noch geringfügig an (siehe Kohlenstoffverteilungskurve für $h = 10$ mm); nach $h = 10$ mm überwiegen dann die Abbaureaktionen. So liegen die Intensitäten der PAH^+ bei $h = 11$ mm nur noch bei ca. 50 % der Intensität bei $h = 10$ mm.

Bei den PAH der H_{11} -Verteilungskurve beobachtet man ein ähnliches Verhalten (siehe Abbildung 6.20), allerdings wird hier deutlich, daß die PAH auch über das C/H-Verhältnis der maximal kondensierten Strukturen hinaus Wasserstoff verlieren können. So ist bei einem Brennerabstand von $h = 11$ mm der PAH $C_{21}H_{11}^+$ derjenige mit der höchsten Intensität auf der H_{11} -Verteilungskurve. Der PAH mit maximal kondensierter Struktur hätte hingegen die Summenformel $C_{19}H_{11}^+$ (fett hervorgehoben).

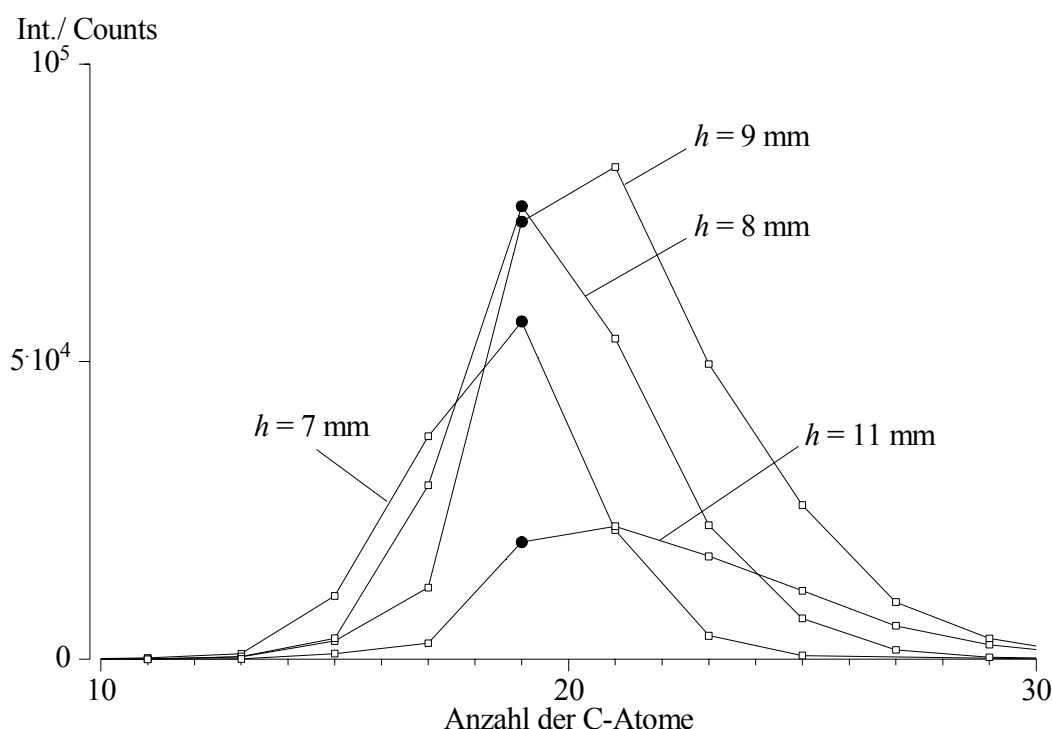


Abbildung 6.20: H_{11} -Kohlenstoffverteilungskurven ungerader PAH^+ bei $h = 7-11$ mm. Benzol/0,72/42/27.

Nach der Betrachtung des Verhaltens der PAH^+ mit steigendem Brennerabstand sollen im folgenden die Intensitäten der PAH^+ , unterteilt in PAH^+ mit ungerader und gerader Kohlenstoff- und Wasserstoffanzahl, untersucht werden. Dies geschieht wieder mit Hilfe der Kohlenstoffverteilungskurven.

u,u- PAH^+

Abbildung 6.21 zeigt die Kohlenstoffverteilungskurven der u,u- PAH^+ von 11 bis 69 Kohlenstoffatomen. Im Vergleich zu den negativen Ionen weisen sie einen regelmäßigeren Verlauf auf (siehe Abbildung 6.8). Bis zu einer H-Anzahl von 17 bilden die Kurven ein einzelnes Maximum aus, welches sich mit steigendem H-Gehalt zu größeren C-Anzahlen verschiebt. Die Maxima liegen bei $C_{21}H_{11}^+$, $C_{29}H_{13}^+$, $C_{37}H_{15}^+$, $C_{47}H_{17}^+$ und $C_{57}H_{19}^+$. Die Intensitäten in den Maxima der Kohlenstoffverteilungskurven steigen von H_{11} nach H_{13} an, und sinken mit steigendem Wasserstoffgehalt kontinuierlich wieder ab. Ab einer H-Anzahl von 19 beobachtet man die Entstehung einer Schulter, welche dem eigentlichen Maximum vorgelagert ist. Die Intensität dieser Schulter nimmt mit steigender H-Anzahl zu und erreicht bei der H_{23} -Kurve die des eigentlichen Maximums (nicht eingezeichnet). Generell beobachtet man mit steigendem H-Gehalt eine Verbreiterung der Kurven.

Die u,u- PAH^+ mit maximal kondensierten 6-Ring-Strukturen sind durch ausgefüllte Symbole hervorgehoben. Für die H_{11} - und H_{13} -Verteilungskurve liegt das Maximum

bei einem wasserstoffärmeren PAH^+ , bei H_{15} und H_{17} sind es höchstkondensierte PAH^+ , die im Maximum liegen, und ab H_{19} liegen wasserstoffreichere PAH^+ im Maximum. Dies spiegelt wider, daß bei einem Brennerabstand von $h = 9 \text{ mm}$ noch die Aufbaureaktionen der schweren PAH^+ überwiegen, wobei zuerst die H-reichen Formen gebildet werden. Erst ab Brennerabständen von mehr als 9 mm dominieren die Abbaureaktionen der großen PAH^+ .

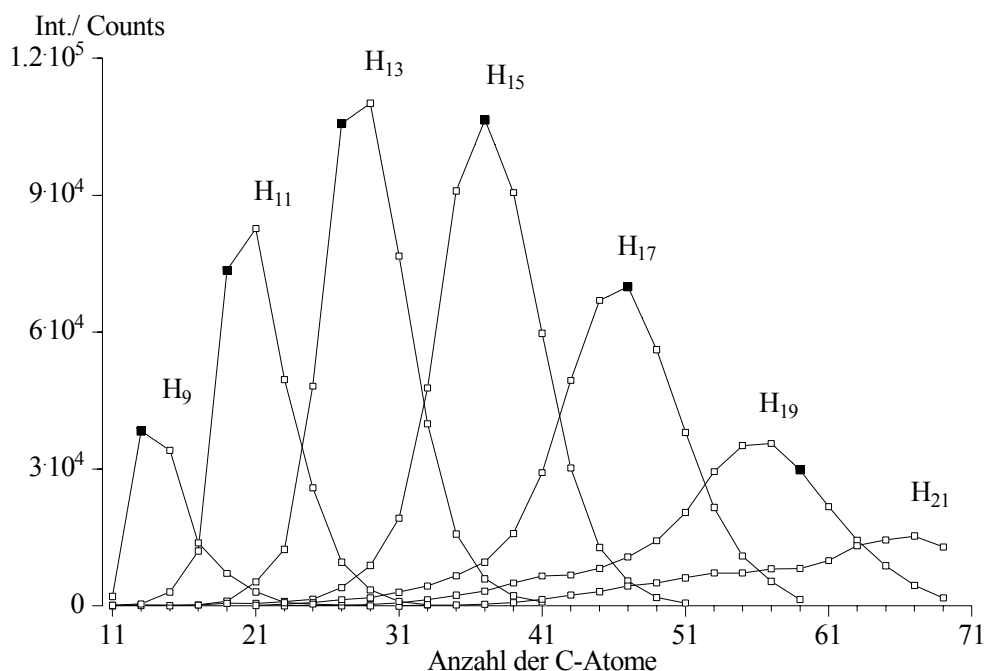


Abbildung 6.21: Kohlenstoffverteilungskurven der u,u- PAH^+ . Brennerabstand $h = 9 \text{ mm}$. Benzol/0,72/42/27. Strukturen mit maximaler Kondensation des Kohlenstoffgerüsts sind durch ausgefüllte Symbole hervorgehoben.

g,g- PAH^+

Die g,g- PAH^+ zeigen ein den u,u- PAH^+ sehr ähnliches Verhalten (siehe Abbildung 6.22). Es bilden sich regelmäßige Kurvenverläufe aus, welche sich mit steigendem H-Gehalt verbreitern. Auch beobachtet man wieder die Ausbildung einer Schulter, in diesem Fall ab der H_{20} -Verteilungskurve, wobei sich eine Verbreiterung zu kleineren Kohlenstoffanzahlen schon bei der H_{16} - und der H_{18} -Verteilung andeutet. Die maximalen Intensitäten in den Kohlenstoffverteilungskurven nehmen von H_{10} bis H_{14} zu und sinken dann wieder kontinuierlich ab. Die Maxima liegen bei $\text{C}_{18}\text{H}_{10}^+$, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}^+$, $\text{C}_{32}\text{H}_{14}^+$, $\text{C}_{42}\text{H}_{16}^+$, $\text{C}_{52}\text{H}_{18}^+$ und $\text{C}_{62}\text{H}_{20}^+$.

Wie im Falle der u,u- PAH^+ stellt man fest, daß sich mit steigendem Wasserstoffgehalt die ausgefüllten Symbole auf den H-armen Seiten der Verteilungskurve abwärts bewegen. Die PAH^+ im Maximum der Kohlenstoffverteilungskurven sind somit mit

zunehmendem H-Gehalt der Verteilung wasserstoffreich. (PAH wurden als „wasserstoffreich“ definiert, wenn das H/C-Verhältnis größer ist als das eines PAH mit gleicher Kohlenstoffanzahl und maximal kondensiertem Kohlenstoffgerüst.)

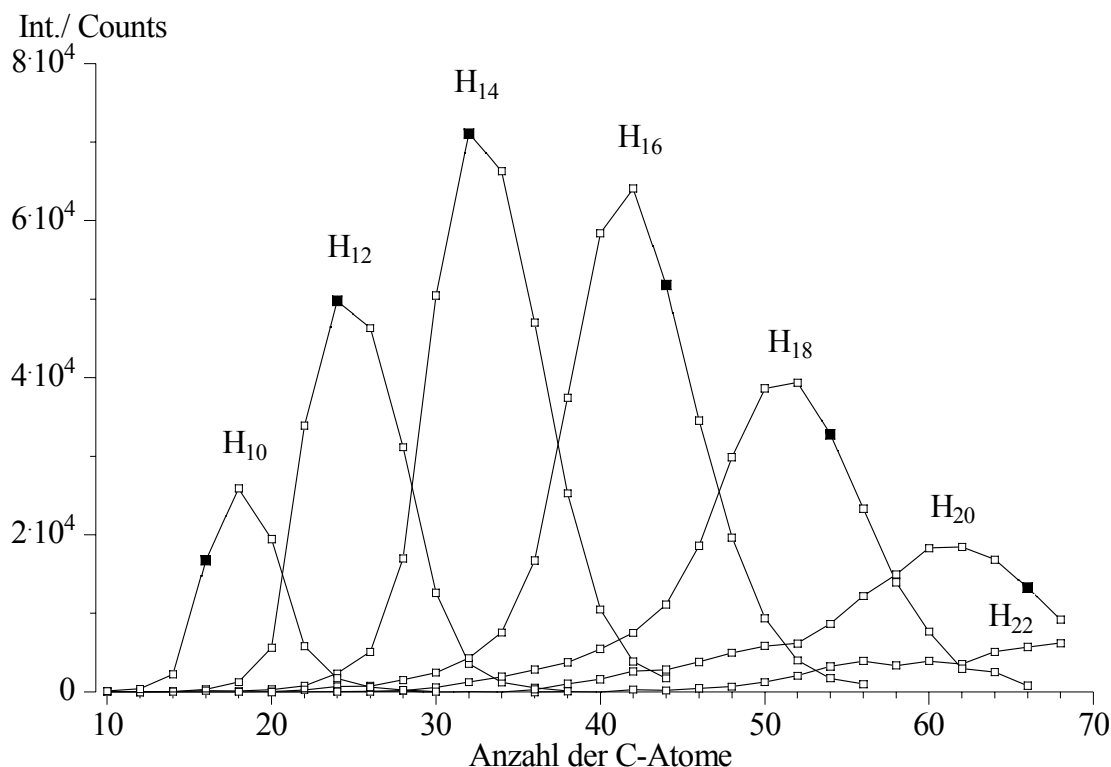


Abbildung 6.22: Kohlenstoffverteilungskurven der g,g-PAH⁺. Brennerabstand $h = 9$ mm, Benzol/0,72/42/27. Strukturen mit maximaler Kondensation des Kohlenstoffgerüsts sind durch ausgefüllte Symbolen hervorgehoben.

Vergleicht man die Maximalintensitäten direkt aufeinanderfolgender Verteilungen, wie der H₁₀-Verteilung der g,g-PAH⁺ und der H₁₁-Verteilung der u,u-PAH⁺ usw. (siehe Abbildung 6.23), so weisen die u,u-PAH⁺ bei den PAH⁺, welche auf dem wasserstoffarmen Ast der H-Verteilungen liegen, höhere Intensitäten auf. Die Intensitätsunterschiede werden mit zunehmenden Wasserstoffgehalt allerdings geringer, bis schließlich ab den H₁₈/H₁₉-Verteilungen die g,g-PAH⁺ höhere Intensitäten in den Maxima der Kohlenstoffverteilungskurven aufweisen. Dabei ist der Verlauf der g-C_xH₁₈⁺ und der u-C_xH₁₉⁺-Verteilung vor der Schulter fast identisch. Je H-reicher die PAH⁺ sind, um so deckungsgleicher verlaufen die Verteilungskurven bis zum ersten Maximum. So zeigen die Kurven g-C_xH₂₀⁺ und u-C_xH₂₁⁺ im Bereich von C₃₈ bis C₅₃ den gleichen Verlauf.

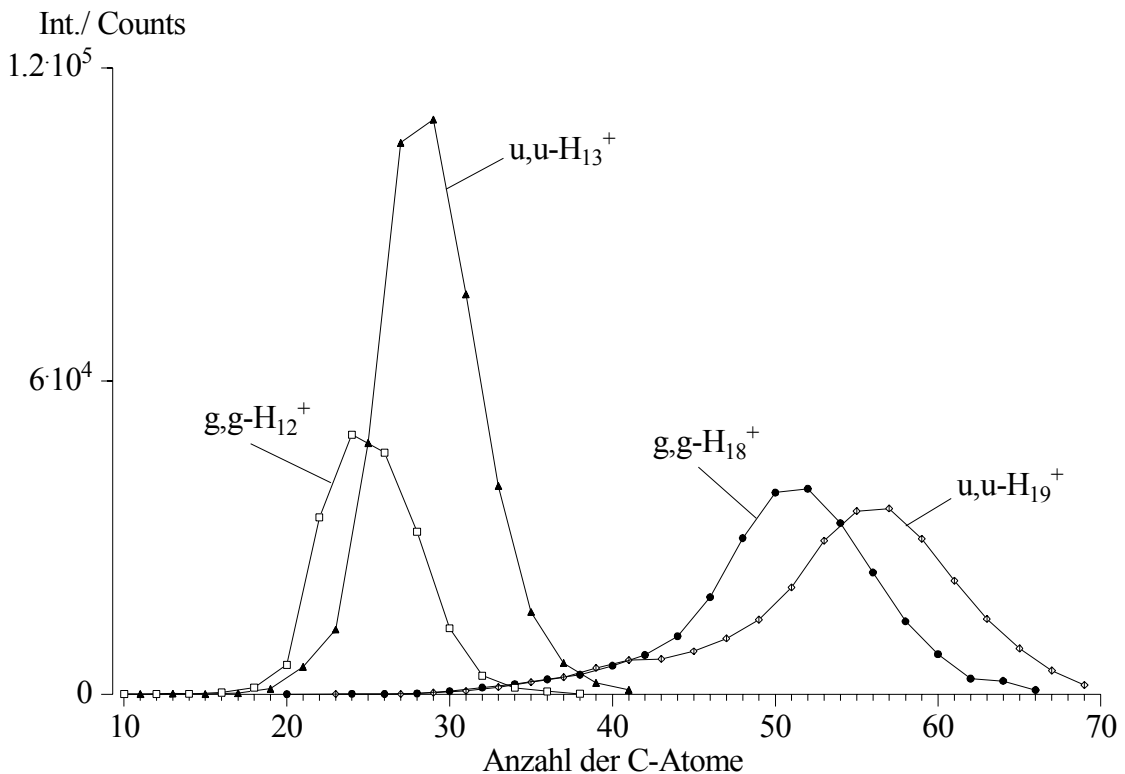


Abbildung 6.23: Kohlenstoffverteilungskurven für positive PAH-Ionen ($g,g\text{-H}_{12}^{+}$, $u,u\text{-H}_{13}^{+}$ und $g,g\text{-H}_{18}^{+}$, $u,u\text{-H}_{19}^{+}$), $h = 9$ mm. Benzol/0,72/42/27.

Die Verteilungskurven der $g,g\text{-PAH}^{+}$ weisen dabei einen steileren Anstieg auf. Um die Interpretation verständlicher zu machen, sei noch einmal erwähnt, daß man bei einem Vergleich direkt aufeinanderfolgender g,g - und u,u -Verteilungen die Intensitäten von PAH^{+} in direkt benachbarten PAH-Gruppen vergleicht. Bei einem Vergleich der $g\text{-C}_x\text{H}_{18}^{+}$ und $u\text{-C}_x\text{H}_{19}^{+}$ -Verteilung liegt auf der g -Verteilung beispielsweise der PAH $\text{C}_{40}\text{H}_{18}^{+}$ und auf der u -Verteilung der PAH $\text{C}_{41}\text{H}_{19}^{+}$. Dies sind PAH^{+} am rechten Rand (hohe Wasserstoffanzahl) direkt benachbarter Gruppen. Es zeigte sich, wie oben beschrieben, daß diese PAH^{+} am wasserstoffreichen Rand der Gruppen die gleiche Intensität aufweisen. Bewegt man sich auf der Verteilungskurve zu höheren Kohlenstoffanzahlen, so bedeutet dies, daß man sich in den jeweiligen PAH-Gruppen immer mehr zu dem linken Rand (niedrige Wasserstoffanzahl) der Gruppe bewegt. Diese PAH^{+} weisen in der $g\text{-C}_x\text{H}_{18}^{+}$ und der $u\text{-C}_x\text{H}_{19}^{+}$ -Verteilung unterschiedliche Intensitäten auf. Auffällig ist auch der bei den $g,g\text{-PAH}^{+}$ zu beobachtende steilere Anstieg der Verteilungskurven. Dies bedeutet, daß mit abnehmenden H-Gehalt in den PAH-Gruppen die $g,g\text{-PAH}^{+}$ schneller an Intensität zunehmen als die $u,u\text{-PAH}^{+}$.

Vergleicht man die Kohlenstoffverteilungskurven der positiven $g,g\text{-PAH}$ -Ionen mit denen der ungeladenen PAH in einer Benzol/0,8/27/42-Flamme bei $h = 10$ mm (siehe Homann et al.⁵⁰), so findet man sehr ähnliche Verläufe, die relativen maximalen Intensitäten der Kohlenstoffverteilungskurven weichen jedoch stark voneinander ab.

g,u-PAH⁺

Für die g,u-PAH⁺ treten deutliche Veränderungen im Vergleich zu den g,g-PAH⁺ auf. Die bei den g,g-PAH⁺ nur schwach ausgeprägten Schultern sind jetzt wesentlich intensiver und werden bereits bei einem H-Gehalt von 15 als zweites Maximum in der Kohlenstoffverteilungskurve sichtbar. Die zweiten Maxima liegen bei C₂₂H₁₅⁺, C₃₀H₁₇⁺, C₄₀H₁₉⁺ und C₅₀H₂₁⁺. Dieses ausgeprägte zweite Maximum legt den Schluß nahe, daß es sich hier um eine Überlagerung von zwei Kurven handelt. Eine Kohlenstoffverteilungskurve für PAH⁺ mit geringer Kohlenstoffanzahl, die andere für PAH mit einer hohen Kohlenstoffanzahl.

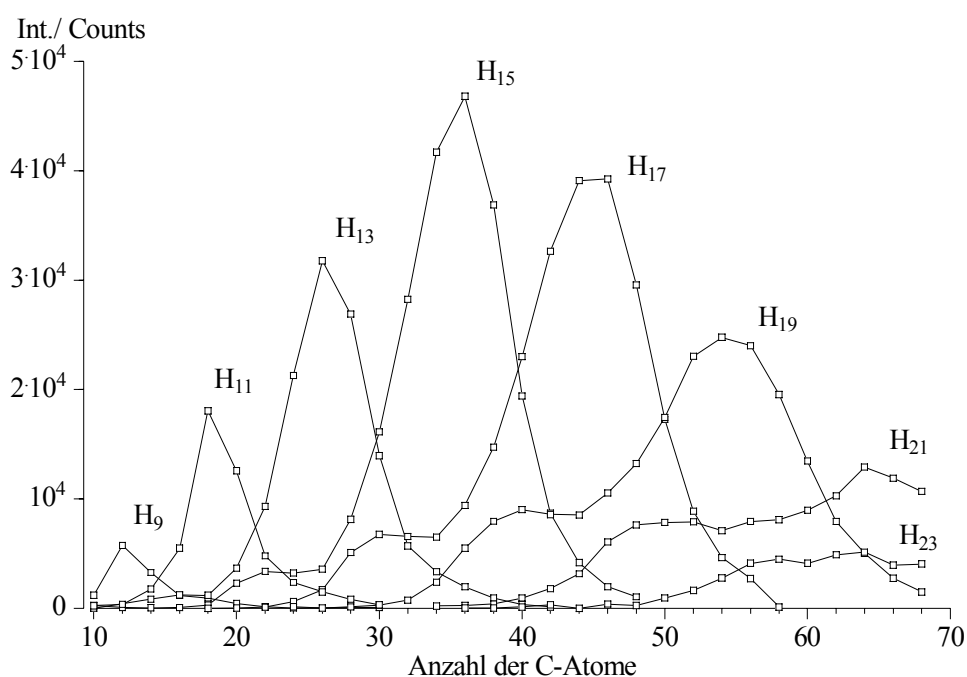


Abbildung 6.24: Kohlenstoffverteilungskurven der g,u-PAH⁺. Brennerabstand $h = 9 \text{ mm}$, Benzol/0,72/42/27.

u,g-PAH⁺

Dieses deutliche Hervortreten der Schultern beobachtet man auch für die u,g-PAH⁺, welche in Abbildung 6.25 dargestellt werden.

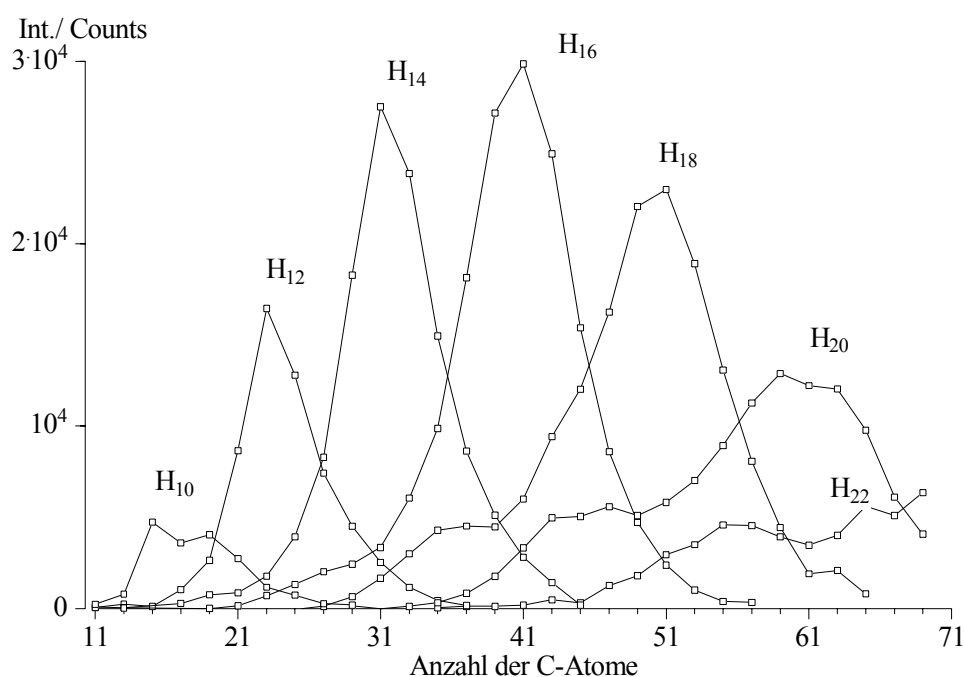


Abbildung 6.25: Kohlenstoffverteilungskurven der u,g-PAH⁺. Brennerabstand $h = 9$ mm, Benzol/0,72/42/27.

Das Verhalten ähnelt dem der g,g-PAH⁺, wobei die maximalen Intensitäten der Kohlenstoffverteilungskurven zu höheren H-Gehalten verschoben sind. Nicht mehr die H₁₄-Verteilungskurve erreicht die höchste Intensität, sondern die um zwei H-Atome reichere H₁₆-Kurve. Dabei sei noch erwähnt, daß die Intensitäten der u,g- und der weiter oben angeführten g,u-PAH⁺ geringer sind als die der g,g- und der u,u-PAH⁺.

6.2.2.3 Einfluß des Chlorbenzolzusatzes

Um einen allgemeinen Überblick über die Veränderung der Intensitäten der positiven PAH-Ionen durch den Zusatz von Chlorbenzol zu erhalten, werden zuerst die CH-Diagramme der ungeraden PAH⁺ für die reine und die chlorhaltige Benzolflamme bei einem Brennerabstand von $h = 9$ mm einander gegenübergestellt.

Vergleicht man die CH-Diagramme der chlordotierten Flamme mit denen der reinen Benzolflamme, so sind die Unterschiede geringfügig. Lediglich die Tendenz, wasserstoffärmere Strukturen auszubilden, ist in der chlorhaltigen Flamme erkennbar. So z. B. an der PAH-Gruppe C₄₃H₁₅₋₁₉, oder generell an den in den Abbildungen eingerahmten „Stufen“ zum nächsten Wasserstoffband.

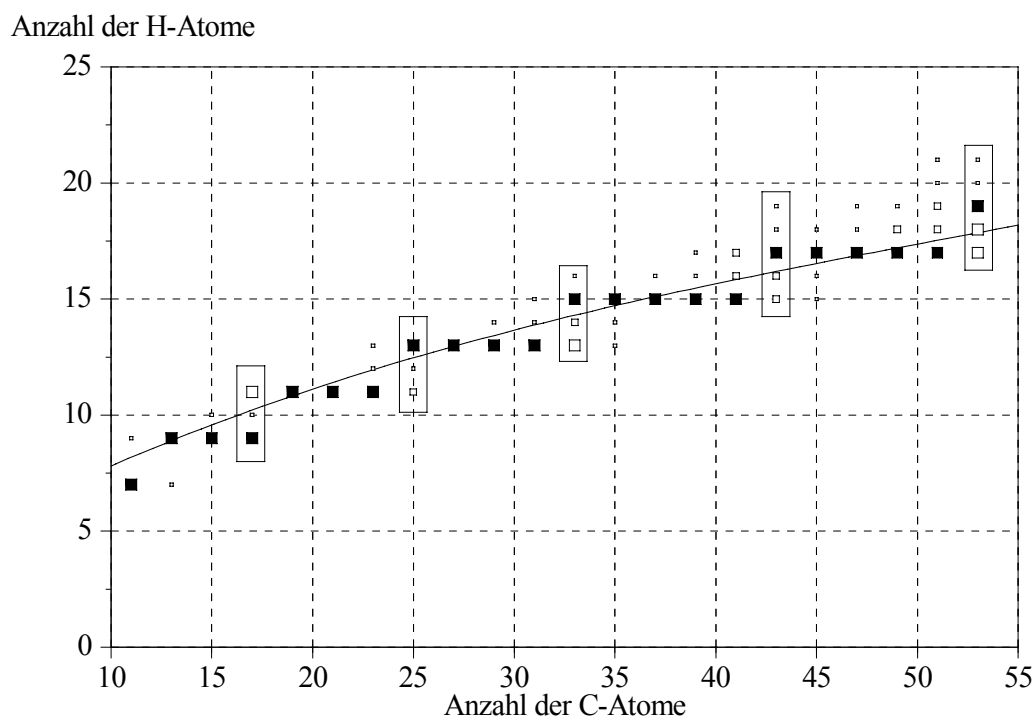


Abbildung 6.26: CH-Diagramm positiver ungerader Ionen bei einem Brennerabstand von $h = 9$ mm. Benzol/0,72/42/27.

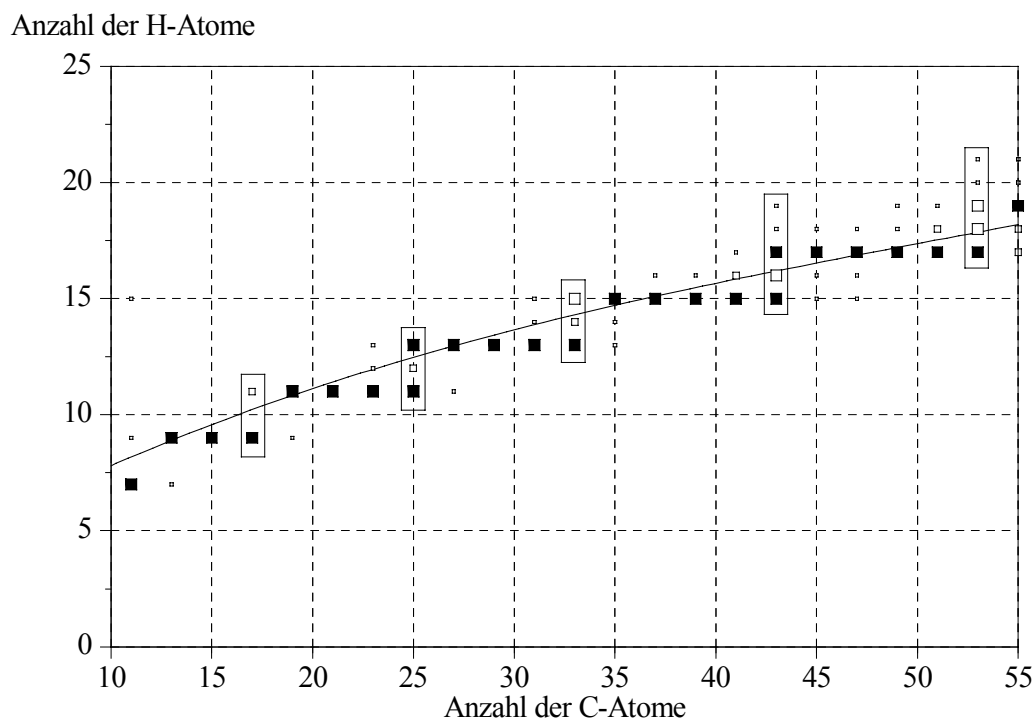


Abbildung 6.27: CH-Diagramm positiver ungerader Ionen bei einem Brennerabstand von $h = 9$ mm. Benzol/0,72/42/27/10 % Chlorbenzol.

In der chlorfreien Flamme ist der PAH $C_{43}H_{15}^+$ nur mit einer Intensität von 25-50 % des intensitätsstärksten PAH ($C_{43}H_{17}^+$) vorhanden. Durch den Zusatz von Chlorbenzol wird dieser PAH auf die gleiche Intensität wie der PAH mit der höchsten Intensität angehoben. Diese Veränderung im Wasserstoffgehalt ist deutlicher anhand der Kohlenstoffverteilungskurven zu erkennen, welche in Abbildung 6.28 und Abbildung 6.29 für die u,u-PAH bei verschiedenen Brennerabständen dargestellt werden.

Bei einem Brennerabstand von 7 mm weisen fast alle u,u-PAH⁺ in der Flamme mit Chlorbenzol-Zusatz höhere Intensitäten auf. Bei der Betrachtung der unterschiedlichen Verteilungskurven beobachtet man, daß zu Verteilungskurven mit höherem H-Gehalt hin eine zunehmend höhere Intensität der PAH in der chlordotierten Flamme vorliegt. Betrachtet man die PAH, welche auf der gleichen Verteilungskurve liegen, so stellt man fest, daß je wasserstoffärmer der PAH ist, um so stärker wird er in seiner Intensität durch den Chlorbenzolzusatz angehoben.

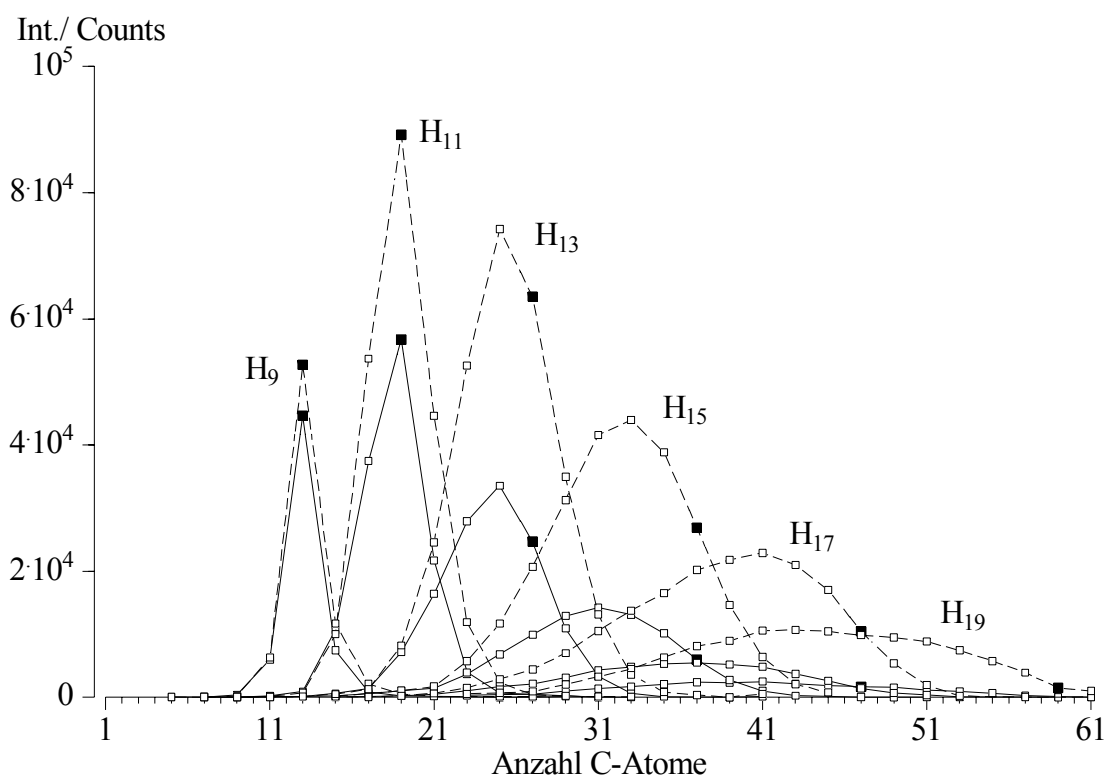


Abbildung 6.28: Vergleich der Kohlenstoffverteilungskurven der u,u-PAH⁺ mit und ohne Chlorbenzolzusatz. Brennerabstand $h = 7$ mm, Benzol/0,72/42/27/(10 % Chlorbenzol). Chlorhaltige Flamme gestrichelt dargestellt.

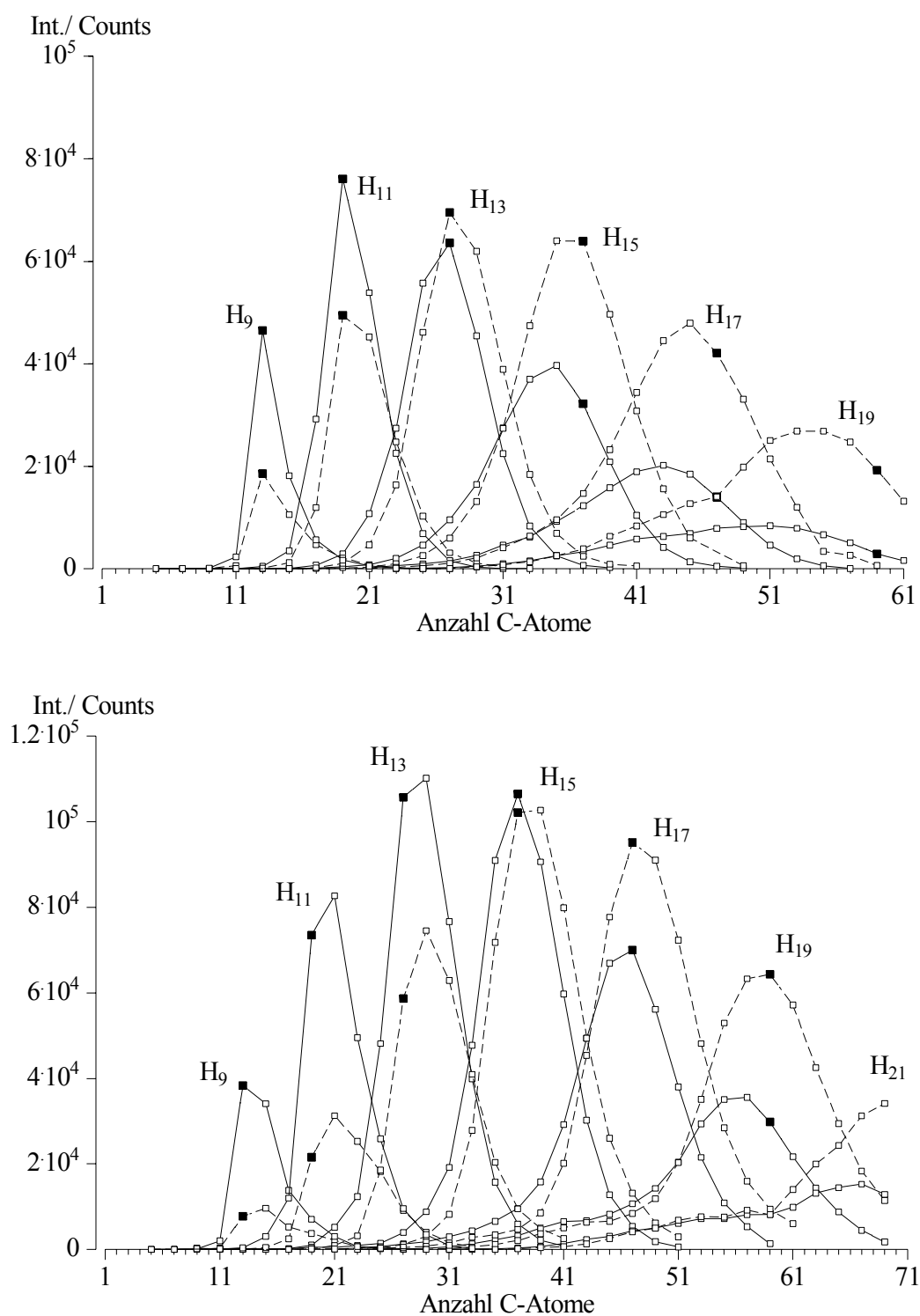


Abbildung 6.29: Vergleich der Kohlenstoffverteilungskurven der u,u-PAH⁺ mit und ohne Chlorbenzolzusatz. Brennerabstand $h = 8$ mm (oben) und $h = 9$ mm (unten), Benzol/0,72/42/27/(10 % Chlorbenzol). Chlorhaltige Flamme gestrichelt dargestellt.

So wird z. B. innerhalb einer Kohlenstoffverteilungskurve der PAH $C_{33}H_{15}^+$ um den Faktor 3,3 und der PAH $C_{39}H_{15}^+$ um den Faktor 5 in seiner Intensität angehoben. Gleichzeitig erfährt der PAH $C_{25}H_{13}^+$ ($H/C = 0,52$) eine Anhebung um den Faktor 2,1, während $C_{41}H_{17}^+$ ($H/C = 0,42$) um den Faktor 4,8 angehoben wird.

Bei einem Brennerabstand von 8 mm sind die Intensitäten der PAH in der chlorhaltigen Flamme deutlich gegenüber denen in der chlorfreien Flamme zurückgegangen und liegen jetzt für die H_9 - und die H_{11} -Verteilung weitgehend unter denen der chlorfreien Flamme. Bei den Verteilungskurven für eine H-Anzahl größer als 11 liegen die Intensitäten weitgehend darüber. Dabei entscheidet der Wasserstoffgehalt der PAH auf der jeweiligen H-Verteilung, ob die Intensität in der chlorhaltigen Flamme höher oder niedriger ist. Im Falle der H-armen PAH liegen die Intensitäten in der chlorhaltigen Flamme über denen der chlorfreien Flamme.

Die Tendenz, daß mit *steigendem Brennerabstand* die PAH-Intensitäten der kleineren und wasserstoffärmeren PAH in der chlorhaltigen Flamme gegenüber der chlorfreien weiter abnehmen, zeigt sich auch bei einem Brennerabstand von $h = 9$ mm. So weisen erst die wasserstoffarmen PAH auf der H_{15} -Verteilung in der chlorhaltigen Flamme eine höhere Intensität auf als in der chlorfreien. (Der Ausdruck wasserstoffarm bezieht sich in diesem Fall auf die PAH auf der gleichen Kohlenstoffverteilungskurve.)

Zusammenfassend beobachtet man bei allen gezeigten Brennerabständen ($h = 7$ - 9 mm) in der chlordotierten Flammen im Vergleich zur chlorfreien Flamme eine Verschiebung in den Intensitäten der Verteilungen zu größeren C-Anzahlen hin, was besonders für die schweren PAH ausgeprägt ist. Bei den schweren PAH werden also bei Chlorzusatz die wasserstoffarmen Strukturen bevorzugt gebildet, während die wasserstoffreichen Strukturen in kleineren Intensitäten vorliegen.

Während durch die Kohlenstoffverteilungskurven gut die Veränderung des H-Gehaltes durch den Zusatz von Chlorbenzol zu erkennen ist, eignen sich die Brennerabstandsprofile, um die Veränderungen in der Bildungsgeschwindigkeiten der PAH zu zeigen. Zu diesem Zweck werden in Abbildung 6.30 die Profile einiger PAH^+ -Ionen gezeigt. Anhand der Profile der Ionen $C_{20}H_{13}^+$ und $C_{20}H_{15}^+$ kann man einen weiteren Einfluß des Chlors auf die Flammenchemie erkennen: So wird in den langsameren Profilanstiegen bis zu einem Brennerabstand von ca. 4 mm (Beginn der Chemolumineszens-Zone) eine Verzögerung der PAH-Bildung sichtbar. In Zonen höherer Temperatur beobachtet man dann die Beschleunigung der PAH-Bildung, was an steileren Profilanstiegen und höheren absoluten Intensitäten zu erkennen ist. Aufgrund dieser Beschleunigung finden sich bei größeren Brennerabständen (ab ca. $h = 8$ mm) in der chlorbenzolphaltigen Flamme deutlich geringere Intensitäten kleiner PAH. (Siehe das Beispiel der C_{20} -PAH in Abbildung 6.30.) Nach Erreichen des Maximums bei in etwa dem gleichen Brennerabstand wie in der reinen Benzolflamme fallen die Profile steiler ab. Der $PAH^+ C_{20}H_{10}^+$ wird erst ab $h = 6$ mm gebildet, in einem Flammenbereich, wo

Chlor bereits eine Beschleunigung der PAH-Bildung bewirkt (siehe auch folgende Ausführungen). Dementsprechend beobachtet man einen steileren Anstieg des Profils in der chlorhaltigen Flamme.

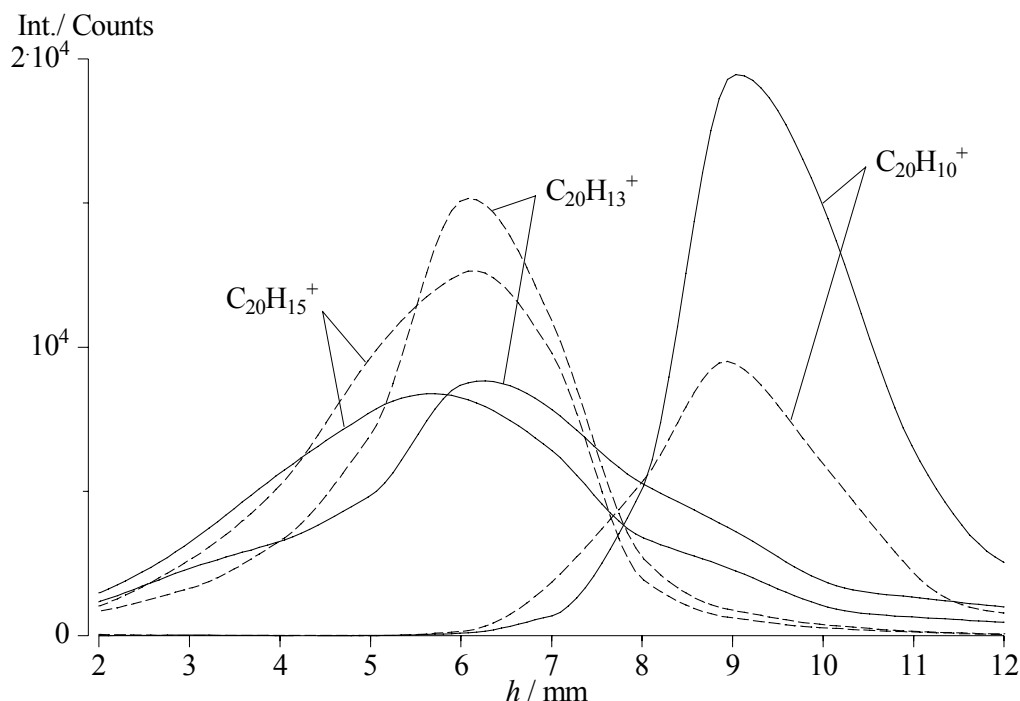
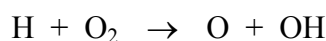


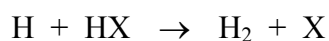
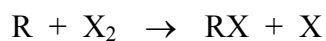
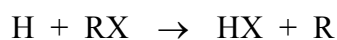
Abbildung 6.30: Brennerabstandsprofile leichter PAH⁺-Ionen (C₂₀H₁₀⁺, C₂₀H₁₃⁺ und C₂₀H₁₅⁺) in Benzol/0,72/42/27/(+10 % Chlorbenzol). Chlorhaltige Flamme gestrichelt dargestellt.

Die oben dargestellten Einflüsse des Chlorbenzols auf die Chemie der PAHs werden im folgenden näher ausgeführt. Der inhibierende Effekt des Chlorbenzols, welcher sich in einer anfänglichen Verzögerung der PAH-Bildung zeigte, kann nach einem von Westbrook⁵¹ formulierten Mechanismus ablaufen, bei welchem es in Summe zu einer katalytischen Rekombination von Wasserstoffatomen kommt, welche dann für die Hauptkettenverzweigungsreaktion des Knallgassystems



nicht mehr zur Verfügung stehen. Auch stehen die H-Atome dann nicht mehr für eine Reaktion mit dem Brennstoff zu Verfügung.

Für halogenierte Kohlenwasserstoffe kann die Inhibierung durch die Reaktionsfolge





mit der Gesamtreaktion



beschrieben werden.

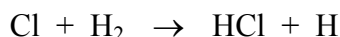
Dieser Inhibierungsmechanismus setzt allerdings das Vorhandensein von molekularem Chlor voraus, wobei dessen grundlegende Quelle die Rekombinationsreaktion



ist. Als Beispiele für energetisch günstige bimolekulare Reaktionen, welche zur Freisetzung von Cl-Atomen führen, seien der Angriff eines Wasserstoffatoms oder eines Hydroxylradikals an Chlorbenzol genannt



Ebenfalls sollte sich nach Frenklach atomares Chlor schnell aus der unimolekularen Bindungsspaltung von Chlorbenzol aufgrund der – im Vergleich zur C-H-Bindung – schwächeren C-Cl-Bindung ausbilden.⁵² Die Bindung ist allerdings immer noch stark genug, daß erst bei Brennerabständen von über 7 mm mit einer maßgeblichen Bindungsspaltung zu rechnen ist.⁴² Daß es sich bei diesen Reaktionen allerdings nicht um bedeutende Reaktionswege handelt, geht aus der Tatsache hervor, daß Chlorbenzol in Benzol/Chlorbenzol/Sauerstoff-Flammen nicht schneller als das Benzol abgebaut wird, sondern sich im Gegenteil im Verhältnis zum Benzol anreichert.⁴² Des weiteren wird in brennstoffreicheren Flammen bei einem niedrigen Cl/H-Verhältnis die Konzentration der Cl-Radikale durch die fast thermoneutrale Reaktion



niedrig gehalten⁵³, womit der zu erwartende inhibierende Effekt nur als minimal einzustufen ist.

Neben der Verlangsamung des Reaktionsgeschehens für die PAH-Bildung in der kühleren Flammenzone (bis $h = 4$ mm) beobachtet man, wie gezeigt, eine Beschleunigung des Reaktionsgeschehens in der heißeren Flammenzone. Zur Erklärung kann hierbei die katalytische Beschleunigung der Abstraktion von Wasserstoff von stabilen Kohlenwasserstoffen angeführt werden, bei welcher Cl der Katalysator ist:⁵⁴



Dieser Erklärungsansatz wirft allerdings einige Probleme auf, da die Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch Cl bei den herrschenden Flammentemperaturen nur wenig schneller ist als die Reaktion

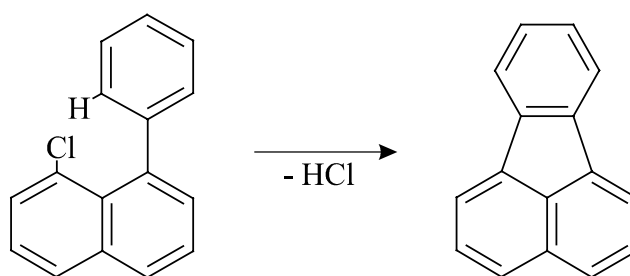


(Für $\text{RH} = \text{C}_2\text{H}_4$ ist $k_{4.1}/k_{4.3}$ (1500 K) = 1,5 (Lit.⁵³); für $\text{RH} = \text{C}_6\text{H}_6$ (Benzol) ergibt sich $k_{4.1}/k_{4.3}$ (1500 K) = 4,3 (Lit.⁵⁵)). Hingegen ist Reaktion 4.1 nahe am Brenner, bei tiefen Temperaturen, deutlich schneller als die Reaktion 4.3 – hier beobachtet man allerdings einer Verlangsamung des Reaktionsgeschehens.

Weiterhin wird die, wie oben erläutert, geringe Konzentration freier Cl-Atome dazu führen, daß diese von Glassmann vorgeschlagene Reaktionsfolge nur wenig zu einer Beschleunigung des Reaktionsgeschehens beiträgt.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit für die Beschleunigung des Reaktionsgeschehens wäre gegeben aufgrund der Tatsache, daß PAH-Wachstumsreaktionen, bei denen eine HCl-Abspaltungsreaktion involviert ist, schneller sind, als die entsprechenden Reaktionen unter H_2 -Abspaltung. Zu diesen Reaktionen würden Reaktionen des PAH-Wachstums oder intramolekulare Reaktionen, bei denen HCl eliminiert wird, zählen. Der Zusatz von Chlorbenzol würde dann nicht in erster Linie über eine Aktivierung der PAH durch Radikalbildung, sondern über HCl-Eliminierungsreaktionen die Beschleunigung des PAH-Wachstums bewirken. Die Beschleunigung des Reaktionsgeschehens beruht damit vermutlich auf direkten Wachstumsreaktionen des Chlorbenzols unter HCl-Eliminierung, welche schneller ablaufen, als die des unsubstituierten Benzols, und weniger auf der Freisetzung von Cl-Atomen.

Ein Beispiel für Reaktionen der PAH, welche unter HCl-Eliminierung vermutlich schneller ablaufen als unter H_2 -Eliminierung, ist die intramolekulare Cyclisierung – in Reaktionsschema 6.6 anhand der Reaktion des 1-Phenyl-8-chlornaphthalins ($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}$) zu Fluoranthen ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$) gezeigt.



Reaktionsschema 6.7: Intramolekulare Cyclisierung unter HCl-Eliminierung am Beispiel des 1-Phenyl-8-chlornaphthalins.

Diese Reaktion wurde für den Fall des chlorfreien Ausgangsmoleküls (1-Phenyl-naphthalin) von Colket⁵⁶ als Vier-Zentren-Eliminierung von H_2 bezeichnet und als einstufige konzertierte Reaktion formuliert. Kinetische Daten für die Reaktion des 1-Phenyl-8-chlornaphthalins wurden nicht gefunden, allerdings ist aufgrund der im

Vergleich zur R-H Bindung schwächeren R-Cl Bindung diese Reaktion auf jeden Fall energetisch günstiger. Natürlich spielt bei diesen Reaktionen die relative Lage der Gruppen zueinander eine entscheidende Rolle. Dieses hier aufgeführte Beispiel soll lediglich für eine Klasse von Reaktionen stehen, welche eine Beschleunigung der PAH-Bildung bei Chlorzusatz erklären könnten. Solche beschleunigten „Buchten-Überbrückungs-Reaktionen“ könnten auch für den beobachteten schnellen Abbau wasserstoffreicher PAH im Falle der mit Chlorbenzol dotierten Flamme verantwortlich sein.

6.2.3 Vergleich positiver und negativer PAH-Ionen

Nachdem im Abschnitt 6.2.2.1 gezeigt wurde, daß negativ und positiv geladene PAH-Ionen in der Lage ihrer Profilmaxima recht gut übereinstimmen, soll jetzt geprüft werden, ob auch die relativen Intensitäten beider Ionensorten gleich wiedergegeben werden. Dies soll im folgenden mittels der Gruppen der u,u- und der g,g-PAH diskutiert werden. Zu diesem Zweck wird anhand der PAH-Ionen, welche bei den positiven Ionen mit den höchsten Intensitäten in den PAH-Gruppen erscheinen, geprüft, ob diese PAH auch als PAH mit den höchsten Intensitäten in den Spektren der negativen Ionen auftauchen.

u,u-PAH

Man findet, daß sich in der Regel die wasserstoffärmsten u,u-PAH⁺ als PAH mit den höchsten Intensitäten bei den negativen Ionen wiederfinden lassen. Damit sind diejenigen PAH⁺ gemeint, welche im C/H-Diagramm die schwersten PAH⁺ innerhalb einer C-Verteilung mit $N_H = \text{const.}$ sind (siehe Abbildung 6.18). Es sind dies C₁₅H₉⁺, C₁₇H₉⁺, C₂₃H₁₁⁺, C₃₁H₁₃⁺ und C₃₉H₁₅⁺. (Da man den direkten Vergleich mit den negativen PAH-Ionen anstellt, muß man sich auf Aussagen für das H₁₁- und das H₁₃-Band beschränken, da es bei den schweren PAH⁻ zu Überlagerungen mit den Fulleren-Ionen kommt und sich weiterhin die Gruppen der geraden und ungeraden PAH⁻ überschneiden. Eine genaue Bestimmung der Intensitäten ist deshalb nicht möglich.) Sie stehen am rechten äußeren Rand der Kohlenstoff-Verteilung mit $N_H = \text{const.}$ Es sind dies also wasserstoffarme PAH, welche Fünfringe in ihrem Kohlenstoffgerüst enthalten.

Die PAH⁺ mit den höchsten Abweichungen zu den PAH⁻ sind die PAH C₁₃H₉⁺, C₁₉H₁₁⁺, C₂₇H₁₃⁺ und C₃₇H₁₅⁺. Diese Strukturen liegen direkt auf der Linie der maximal kondensierten 6-Ringstrukturen und es handelt sich hierbei um Circum-Strukturen. PAH-Ionen mit Circum-Strukturen weisen also die höchsten Unterschiede in den Intensitäten zwischen den positiven und negativen Ionen auf, während die wasserstoffärmsten PAH (innerhalb eines Wasserstoffbandes) die geringsten Abweichungen zeigen. Daß die positiven Ionen die Konzentrationsverhältnisse der Neutralteilchen besser widerspiegeln als die negativen Ionen, zeigt auch die Tatsache, daß die Circum-Strukturen bei Messungen neutraler PAH (Benzol/0,80/27/42, Brennerabstand 9 mm,

siehe Keller⁴⁴) ebenfalls wie bei den positiven Ionen als PAH mit den höchsten Intensitäten nachgewiesen werden.

Es zeigt sich somit am Beispiel der PAH mit den höchsten Intensitäten, daß die PAH-Verteilung von den negativen Ionen nicht korrekt wiedergegeben wird. Die Bildung der negativen PAH-Ionen wird maßgeblich von der Elektronenaffinität bestimmt. Erst wenn diese durch die Anwesenheit von Fünfringen im Kohlenstoffgerüst erhöht ist, kommt es zu einer korrekten Wiedergabe der Intensitätsverhältnisse der positiven PAH-Ionen, und damit auch der Neutralteilchen. Besonders Circum-Strukturen werden in viel zu geringen Intensitäten von den negativen PAH-Ionen wiedergegeben.

g,g-PAH

Bei den g,g-PAH ist es im Falle der negativen Ionen sehr schwierig, eine Aussage darüber zu treffen, welcher PAH in der Gruppe derjenige mit der höchsten Intensität ist. Diese Schwierigkeit ergibt sich dadurch, daß die Signale der g,g-PAH⁻ eine deutlich geringere Intensität aufweisen als die der u,u-PAH⁻. Dies führt dazu, daß die Signale der g,g-PAH⁻-Ionen in vielen Fällen eine nur leicht höhere Intensität als die der oxo-PAH⁻ aufweisen. Auch kommt es zu der schon angesprochenen Überlagerung sauerstoffhaltiger Ionen mit den PAH-Ionen. Somit kann bei den Signalen, welche nur leicht als intensitätsstärkste Signale aus der Gruppe herausragen, nicht bestimmt werden, zu welchem Anteil ein sauerstoffhaltiges Ion zu der Signalintensität beiträgt. Es bleibt somit in vielen Fällen unklar, welcher der PAH derjenige mit der höchsten Intensität ist. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf einen Vergleich der positiven und negativen PAH-Ionen für die g,g-PAH verzichtet.

Insgesamt kann für die negativen PAH-Ionen gefolgert werden, daß ein Heranziehen dieser Ionen zur Erlangung eines tieferen Verständnisses der in der Flamme ablaufenden Prozesse mit großer Sorgfalt erfolgen muß. Die Profilverläufe entsprechen zwar ungefähr denen der positiven PAH-Ionen (und damit denen der Neutralteilchen), es ist aber immer zu prüfen, ob die gemessenen absoluten Signalintensitäten tatsächlich mit den Konzentrationen der Neutralteilchen korrelieren.

7 Fullerene

7.1 Einführung

Fullerene in Flammen wurden erstmals von Gerhart et al. 1987 entdeckt⁵⁷, wobei er sie als negativ und positiv geladene Ionen nachweisen konnte. In weiterführenden Untersuchungen von Homann et al.^{58,59} wurden die Fulleren-Ionen in Flammen verschiedener Brennstoffe näher untersucht und mögliche Bildungswege vorgeschlagen. Es gelang dabei zum ersten Mal die on-line-Analyse neutraler Fullerene mittels Multi-Photonen-Ionisations-Massenspektrometrie.⁶⁰ Ebenfalls wurde eine neue Teilchenklasse vorgestellt, welche als Zwischenstufe auf dem Weg von den PAH zu den Fullerenen auftritt, die Klasse der Aromere.²⁰

In den folgenden Ausführungen soll ein kurzer Vergleich der negativen und der positiven Fulleren-Ionen gegeben werden und anschließend der Einfluß der Zugabe des Chlorbenzols auf die beiden Ionensorten gezeigt werden. (Eine detaillierte Darstellung von Fulleren-Ionen in chlorfreien Flammen findet sich bei Bachmann¹⁵.) Durch einen Vergleich der Ergebnisse mit denen der in Abschnitt 6 untersuchten PAH-Ionen lassen sich dann Rückschlüsse auf die Bildungswege der Fullerene ziehen.

Bei der Untersuchung der Fullerene in ihrer ionischen Form zeigte sich, daß sie mit Einschränkungen den Profilverlauf der neutralen Spezies wiedergeben.^{15,44} So werden bis zum Ende der Oxidationszone die Neutralteilchen gut durch die positiven Ionen wiedergegeben. Im Abgasbereich weisen die positiven Ionen allerdings einen zu starken Abfall im Profil auf, da es zu Ladungsrekombinationen mit freien Elektronen kommt.

7.2 Negative Fulleren-Ionen

Negativ geladene Fulleren-Ionen werden in Benzolflammen in einem sehr großen Massenbereich nachgewiesen, wobei dieser stark vom C/O-Verhältnis abhängig ist. Bei einem C/O-Verhältnis von 0,80 werden Fullerene bis zu einer Masse von 3600 u nachgewiesen. In der hier untersuchten Benzolflamme (Benzol/0,72/42/27) werden Fullerene als negative Ionen in einem Massenbereich von 360 u (C_{30}^-) bis weit über 1000 u nachgewiesen. Dabei setzt die Bildung dieser Teilchenklasse erst bei Brennerabständen um 8 mm ein. Die Abbildung 7.1 zeigt ein Übersichtspektrum im Massenbereich von 540 u bis 740 u bei einem Brennerabstand von $h = 12$ mm.

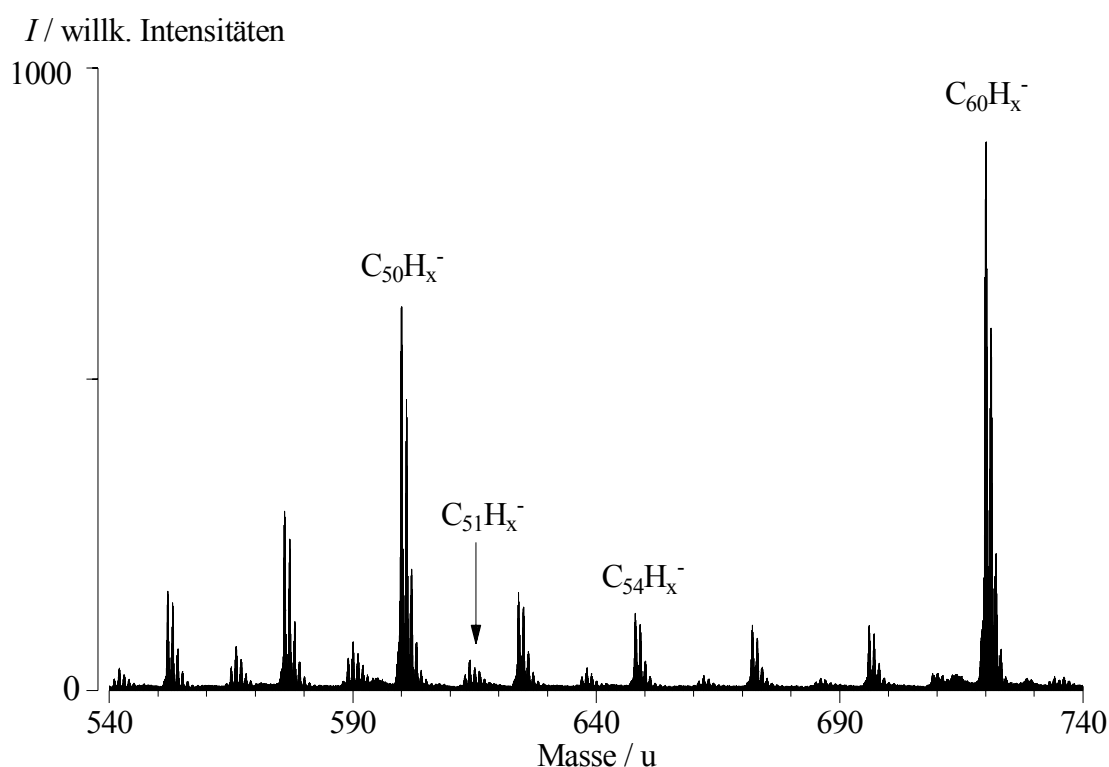


Abbildung 7.1: Massenspektrum negativer Fulleren-Ionen. Ohne ^{13}C -Isotopenkorrektur. Brennerabstand $h = 12 \text{ mm}$ (Benzol/0,72/42/27).

Deutlich erkennt man die einzelnen Fullerengruppen, wobei sich die Fullerene mit gerader und ungerader Kohlenstoffanzahl abwechseln. (Im folgenden werden geradzahlige Fullerene kurz g-Fullerene und ungeradzahlige Fullerene kurz u-Fullerene genannt.) Die Gruppen kommen dadurch zustande, daß Fullerene – analog zu den PAH – in der Lage sind, eine variable Anzahl von Wasserstoffatomen aufzunehmen. Hierbei findet man wasserstofffreie Strukturen nur im Fall der geradzahligen Fullerene – ungeradzahlige Fullerene enthalten mindestens ein Wasserstoffatom. Die geraden Fullerene weisen, wie man in Abbildung 7.1 erkennen kann, eine deutlich höhere Intensität auf als die ungeraden.

Da die Intensitäten der leichten Fullerene (C-Anzahl < 42) sehr gering sind, beginnt in den nachfolgenden Ausführungen der untersuchte Bereich erst bei C_{42} (528 u).

Fullerene mit gerader C-Anzahl

Geradzahlige Fullerene werden sowohl ohne als auch mit maximal sechs Wasserstoffatomen im Molekül nachgewiesen. In Abbildung 7.2 werden zunächst die Profile einiger gerader wasserstofffreier Fulleren-Ionen gezeigt.

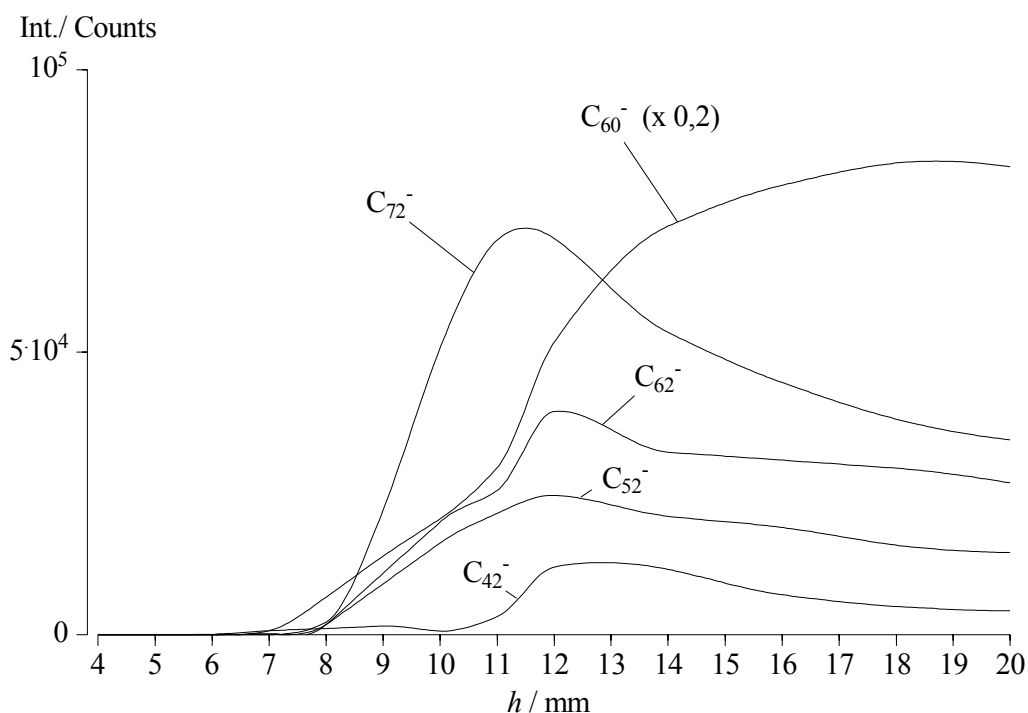


Abbildung 7.2: Profile der Fulleren-Ionen C_{42}^- , C_{52}^- , C_{60}^- , C_{62}^- und C_{72}^- .
(Benzol/0,72/42/27).

Die geradzahligen Fullerene erreichen ihre Maximalintensität bei einem Brennerabstand von ca. 12 mm. Dabei sind die Profilmaxima teilweise schwach ausgeprägt, wie im Falle des C_{52}^- und C_{42}^- . Die geradzahligen Fullerene zeigen nach Erreichen des Maximums nur einen langsamen Intensitätsabfall. Einige Fulleren-Profile, wie beispielsweise das des C_{60}^- , lassen fast kein Abfallen der Intensität erkennen. Sie steigen bis zu einem Brennerabstand von 18 mm an, und auf den verbleibenden 2 mm bis zum Ende der Meßzone fallen sie nur schwach ab. Diese Profilverläufe weichen deutlich von denen in Untersuchungen einer Benzolflamme mit den gleichen Parametern (0,72/42/27) mittels Photoionisations-Massenspektrometrie gefundenen ab.⁶¹ Dort fand sich ein Profilmaximum des ungeladenen C_{60} bei $h = 10$ mm, und das Profil wies einen steilen Anstieg sowie einen steilen Abfall auf.

Die Profile lassen keine Verschiebung zu größeren Brennerabständen mit steigender Masse erkennen, wie es etwa bei den PAH^- der Fall ist. So kann C_{42}^- bei $h = 10$ mm fast nicht nachgewiesen werden, obwohl C_{62}^- bereits in hohen Intensitäten vorliegt. Dies ist in Einklang mit Untersuchungen neutraler Spezies von Keller, welcher beobachtete, daß alle Fullerene, unabhängig von ihrer Größe, bei annähernd dem gleichen Brennerabstand ihr Intensitätsmaximum erreichen.⁴⁴ Ein Wachstum kleiner Fullerene zu größeren ist somit nicht zu erkennen.

Untersucht man die Veränderung der Profile in Abhängigkeit des Wasserstoffgehaltes, so stellt man fest, daß sich mit steigendem Wasserstoffgehalt ein zweites, vorgelagertes Maximum ausbildet. Mit zunehmendem H-Gehalt verschiebt sich dieses Maximum zu kleineren Brennerabständen. Das zweite lokale Profilmaximum liegt allerdings unabhängig vom Wasserstoffgehalt bei $h = 12$ mm. Die negativen Fulleren-Ionen werden somit in ihrem ersten Maximum um so früher nachgewiesen, je wasserstoffreicher sie sind.

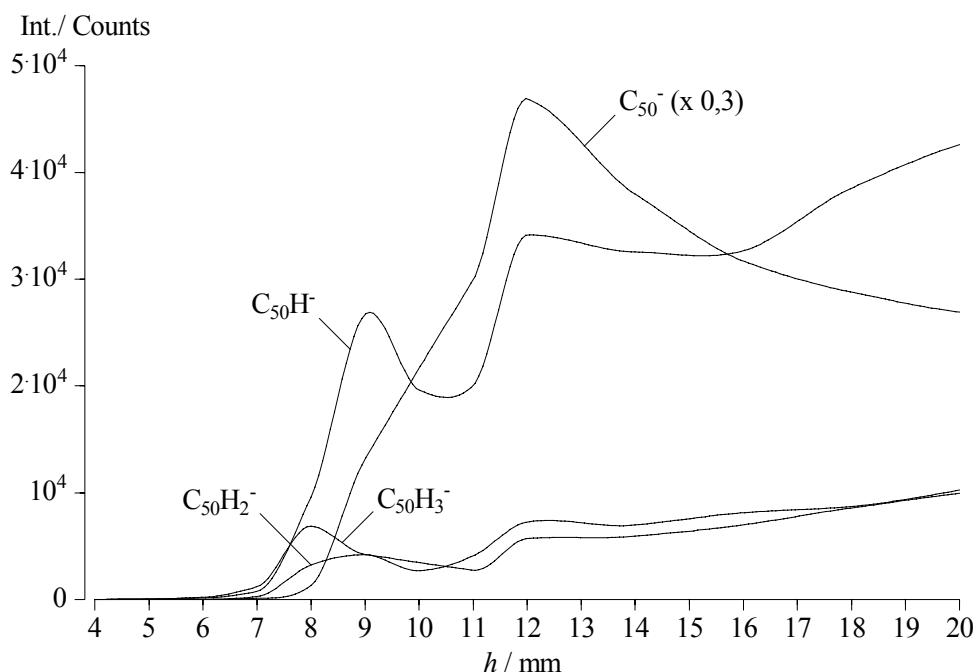


Abbildung 7.3: Profile von negativen Fulleren-Ionen mit verschiedenem Wasserstoffgehalt am Beispiel des C_{50}^- bis $C_{50}H_3^-$. (Benzol/0,72/42/27).

Der Wasserstoffgehalt der geraden Fullerene beläuft sich auf maximal sechs H-Atome (siehe Anhang Abbildung A1), wobei die Intensität von C_x zu C_xH_2 stark abnimmt (siehe Abbildung 7.3). Der Profilverlauf für die Fullere mit verschiedenem H-Gehalt ist unterschiedlich. So fällt die Intensität des C_{50}^- beginnend bei $h = 12$ mm langsam ab, während die des $C_{50}H^-$ von $h = 12$ mm bis $h = 16$ mm fast konstant bleibt um dann bis $h = 20$ mm wieder anzusteigen. Das Fulleren $C_{50}H_2^-$ zeigt hingegen ab $h = 12$ mm einen leichten kontinuierlichen Anstieg im Profil. Sehr unterschiedlich ist auch die Profilentwicklung bis $h = 12$ mm. C_{50}^- zeigt von $h = 8$ mm bis 12 mm einen steilen kontinuierlichen Anstieg mit einer leichten Schulter bei $h = 9$ mm, während $C_{50}H^-$ bei 9 mm ein ausgeprägtes Vormaximum ausbildet, welches auch bei $C_{50}H_2^-$ beobachtet wird. Die frühere Bildung wasserstoffreicherer Fullerene wird besonders deutlich in dem $C_{50}H_3^-$ -Profil. Das Vormaximum dieses wasserstoffreichen Fullerens liegt bereits bei $h = 8$ mm. Ab $h = 11$ mm ähnelt der Profilverlauf dem des $C_{50}H^-$.

In Abbildung 7.4 ist die Veränderung der Intensitäten bei $h = 12$ mm der geraden Fullerene mit einem Wasserstoffatom in Bezug zu den geraden Fullerenen ohne Wasserstoffatom aufgetragen. Man beobachtet, daß mit steigender Masse der Quotient $C_{2n}H^-/C_{2n}^-$ (für $n = 19$ bis 33) kontinuierlich abnimmt. Mit steigender Masse werden somit die wasserstofffreien Fullerene gegenüber den Fullerenen mit einem Wasserstoffatom im Gerüst bevorzugt gebildet.

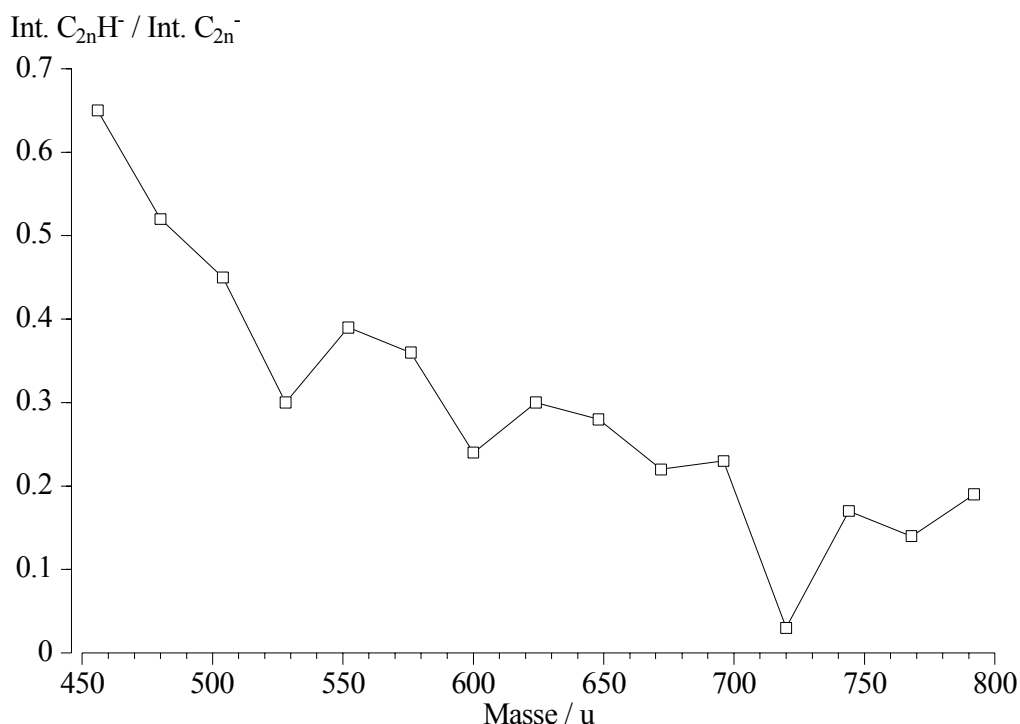


Abbildung 7.4: Auftragung des Quotienten der Intensitäten von $C_{2n}H^-$ durch die Intensitäten von C_{2n}^- (für $n = 19$ bis 33) für negative Fulleren-Ionen für $h = 12$ mm (Benzol/0,72/42/27).

Fullerene mit ungerader C-Anzahl

Vergleicht man die wasserstoffhaltigen ungeraden Fulleren-Ionen mit den geraden, so finden sich einige Gemeinsamkeiten. Die Profile weisen ebenfalls um $h = 12$ mm ein Maximum auf, allerdings ist der Intensitätsabfall nach Durchlaufen des Maximums stärker als im Falle der geraden Fullerene (siehe Anhang Abbildung A2). Wasserstofffreie ungerade Fullerene werden nicht nachgewiesen, die Fulleregruppen beginnen alle mit einem Fulleren, welches ein Wasserstoffatom im Gerüst enthält. Bis einschließlich $C_{69}H_x^-$ ist das Fulleren mit zwei Wasserstoffatomen das mit der höchsten Intensität, ab $C_{71}H_x^-$ steigt der bevorzugte Wasserstoffgehalt auf vier H-Atome. Analog den geraden Fullerenen bilden die ungeraden mit steigendem Wasserstoffgehalt ein zunehmend ausgeprägteres Vormaximum aus, welches sich mit steigendem H-Gehalt zu kleineren Brennerabständen verschiebt.

7.2.1 Einfluß des Chlorbenzolzusatzes

Wasserstofffreie, geradzahlige Fulleren-Ionen. In Abbildung 7.5 werden einige Fulleren-Profile der chlorfreien und der chlorhaltigen Flamme gegenübergestellt.

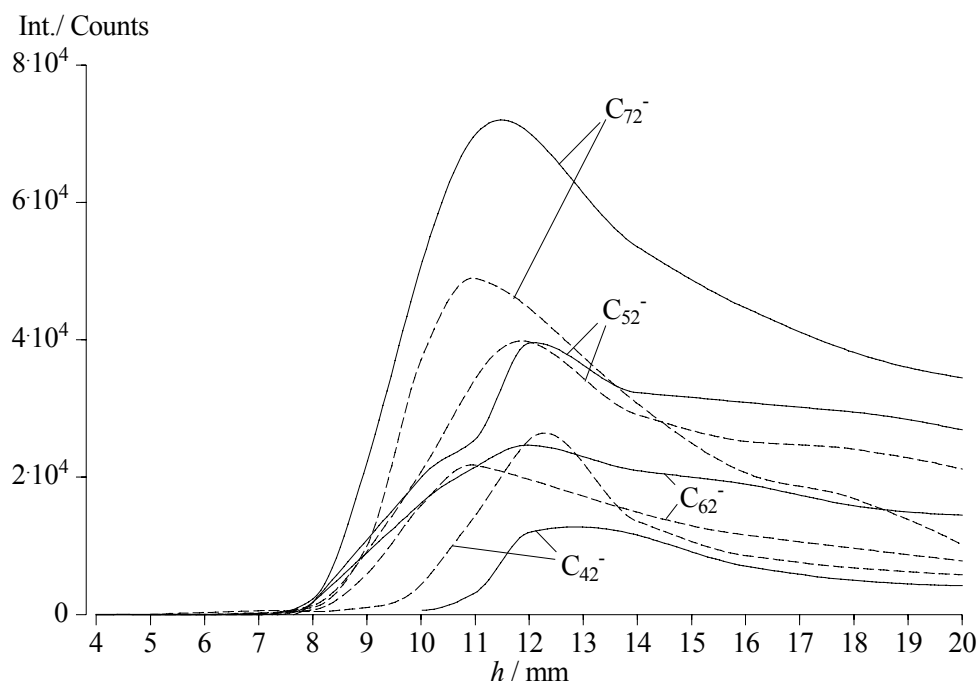


Abbildung 7.5: Profile der Fulleren-Ionen C_{42}^- , C_{52}^- , C_{62}^- und C_{72}^- , mit und ohne Chlorbenzolzusatz im Vergleich. Profile der chlorhaltigen Flamme gestrichelt dargestellt. (Benzol/0,72/42/27).

Bei fast allen Fullerenen zeigen die Profile in der chlorhaltigen Flamme einen langsameren Anstieg auf den ersten ein bis zwei Millimetern – sie steigen anschließend allerdings schneller an. Dies führt aber nur bei den leichten Fulleren-Ionen C_{44} bis C_{50} und bei C_{58} , C_{60} und C_{70} zu einer Steigerung der Maximalintensität bei $h = 12$ mm. Nach Erreichen der Maximalintensität fallen die Profile in der chlorhaltigen Flamme in der Regel steiler ab, der Verlauf der Profile im Abgas der Flamme ist dabei recht unterschiedlich. So verlaufen die Profile der Fullerene C_{42}^- und C_{62}^- ab $h = 14$ mm in der chlorhaltigen Flamme und der chlorfreien Flamme jeweils fast parallel, im Falle des C_{58}^- oder des C_{56}^- ist dies nicht der Fall (nicht eingezeichnet). Hier fallen die Intensitäten in der chlorhaltigen Flamme ab $h = 12$ mm bzw. 14 mm stetig ab, während sie in der chlorfreien Flamme bis $h = 18$ mm ansteigen.

In Abbildung 7.6 wurden die maximalen Intensitäten der Fulleren-Ionen der chlorhaltigen Flamme bei einem Brennerabstand von 12 mm durch die der chlorfreien Flamme dividiert und gegen die Masse aufgetragen. In dieser Auftragung kann man deutlich erkennen, bei welchen Fulleren-Ionen der Chlorzusatz zu einer Erhöhung der Maximal-Intensität führt.

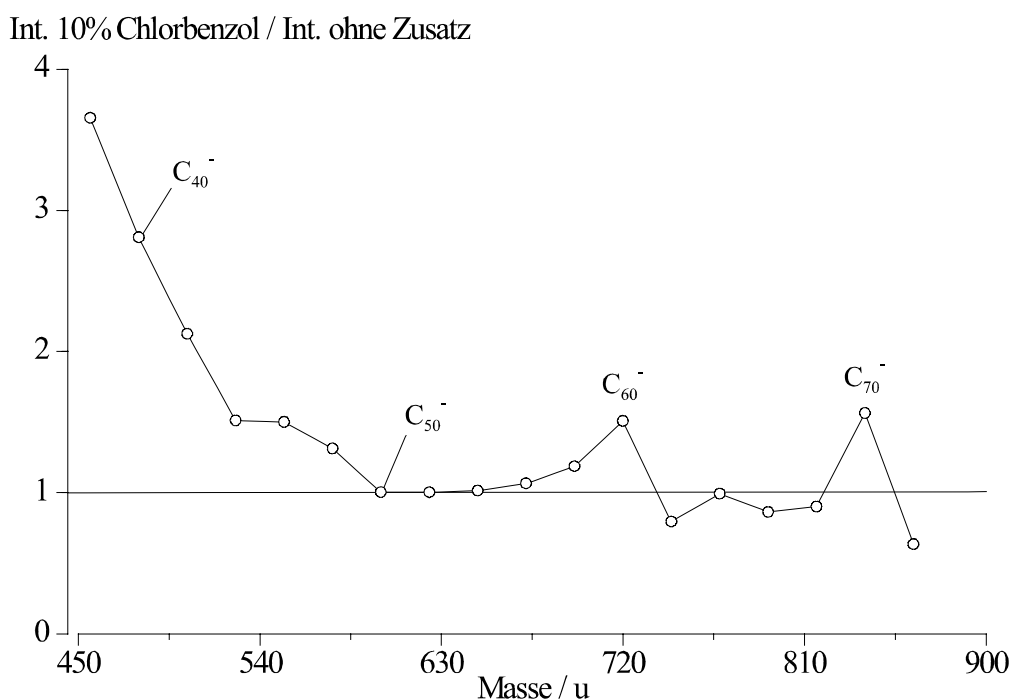


Abbildung 7.6: Auftragung des Quotienten der Intensitäten gerader wasserstofffreier negativer Fulleren-Ionen mit und ohne Chlorbenzolzusatz gegen die Masse ($h = 12$ mm). Int. (Benzol/0,72/42/27/10 % Chlorbenzol) / Int. (Benzol/0,72/42/27).

Deutlich erkennt man die hohe Intensitätssteigerung der leichten Fullere, welche mit zunehmender Masse abfällt. Daneben zeigen noch die Fulleren-Ionen C_{60}^- und C_{70}^- eine Anhebung der Intensität. Ansonsten ist der Einfluß des Chlors auf die Intensitäten bei einem Brennerabstand von $h = 12$ mm im Rahmen der Meßgenauigkeit geringfügig.

Die Intensitätssteigerung der Fullere C_{38}^- bis C_{48}^- könnte durch die von Weilmünster angenommene, vorwiegend kinetisch kontrollierte Bildung von Fullerenen bis maximal 60 C-Atomen erklärt werden.¹⁷ So führt der Zusatz von Chlor zu einer leichten Temperaturerhöhung der Flamme nach der Vorheizzone⁶² und dies könnte somit die Bildung dieser kleinen Fullere beschleunigen. Die Bildung der größeren Fullere unterliegt hingegen einer vorwiegend thermodynamischen Kontrolle.¹⁷ Dem steht allerdings gegenüber, daß sich die Intensitätsanhebung nur bis zu dem Fulleren-Ion C_{48}^- beobachten läßt. Weiterhin findet sich bei den positiven Fulleren-Ionen eine starke Anhebung der Intensitäten auch für Fullere mit mehr als 60 C-Atomen (siehe Abschnitt 7.3.1). Dieser Erklärungsansatz über eine kinetische bzw. thermodynamische Kontrolle der Fullerenbildung kann somit die beobachteten Intensitätsverläufe der Fulleren-Ionen nicht erklären.

Wasserstoffhaltige, gerade Fulleren-Ionen. Untersucht man den Einfluß des Chlors auf Fullere, welche genau ein Wasserstoffatom besitzen, so zeigt sich, daß mit

zunehmender Masse die Intensität in der chlorhaltigen Flamme gegenüber der chlorfreien Flamme immer weiter absinkt. Dies wird in Abbildung 7.7 gezeigt, in welcher wieder die Maximalintensitäten der Fullerene in der chlorhaltigen Flamme durch die Maximalintensität der Fullerene in der chlorfreien Flamme dividiert und gegen die Masse aufgetragen werden.

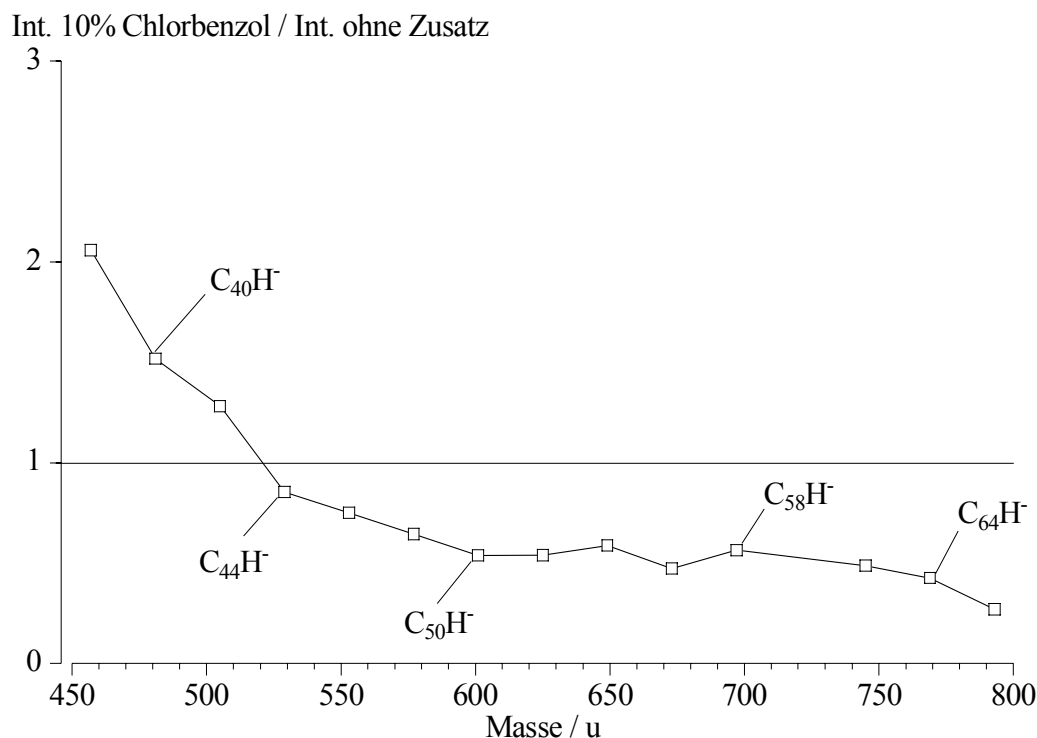


Abbildung 7.7: Auftragung des Quotienten der Intensitäten gerader negativer Fullerene mit einem Wasserstoffatom mit und ohne Chlorbenzolzusatz gegen die Masse ($h = 12$ mm). Int. (Benzol/0,72/42/27/10 % Chlorbenzol) / Int. (Benzol/0,72/42/27).

Bis zu $C_{42}H^-$ liegt die Intensität noch über der der chlorfreien Flamme, bei größeren Fullerenen liegt die Intensität darunter. Durchbrochen wird dieser Trend von $C_{60}H^-$ und $C_{70}H^-$. In diesen Fällen hebt der Zusatz von Chlor die Intensität stark an. Das Fullerene $C_{60}H^-$ konnte in der chlorfreien Flamme bei einem Brennerabstand von $h = 12$ mm fast nicht nachgewiesen werden und der Meßpunkt bei 721 u fehlt aus diesem Grund.

Geht man zu Fullerenen mit zwei Wasserstoffatomen über, so beobachtet man eine in der Regel noch stärkere Absenkung der Intensitäten durch den Chlorzusatz.

7.3 Positive Fullerene-Ionen

Der Massenbereich der nachweisbaren positiven Fullerene-Ionen erstreckt sich von 384 u (C_{32}^+) bis hin zu weit über 1000 u. Kleinstes gerades Fullerene ist dabei das C_{32}^+ (384 u),

kleinstes ungerades vermutlich das $C_{39}H^+$ (469 u). Bei den ungeraden Fullerenen kommt es im unteren Massenbereich zu starken Überlagerungen mit PAH-Ionen, dies erschwert eine eindeutige Zuordnung.

Geradzahlige Fulleren-Ionen. Die Profilmaxima der wasserstofffreien geradzahligen Fulleren-Ionen liegen bis C_{42}^+ bei ca. $h = 12$ mm. Von C_{44}^+ bis C_{70}^+ liegen die Profilmaxima bei einem Brennerabstand von $h = 11$ mm. Es ist somit keine Verschiebung zu größeren Brennerabständen mit steigender Masse wie im Falle der PAH^+ sichtbar. Man findet eher ein gegenläufiges Verhalten, bei dem die kleinen Fullerene später gebildet werden als die größeren (siehe Abbildung 7.8).

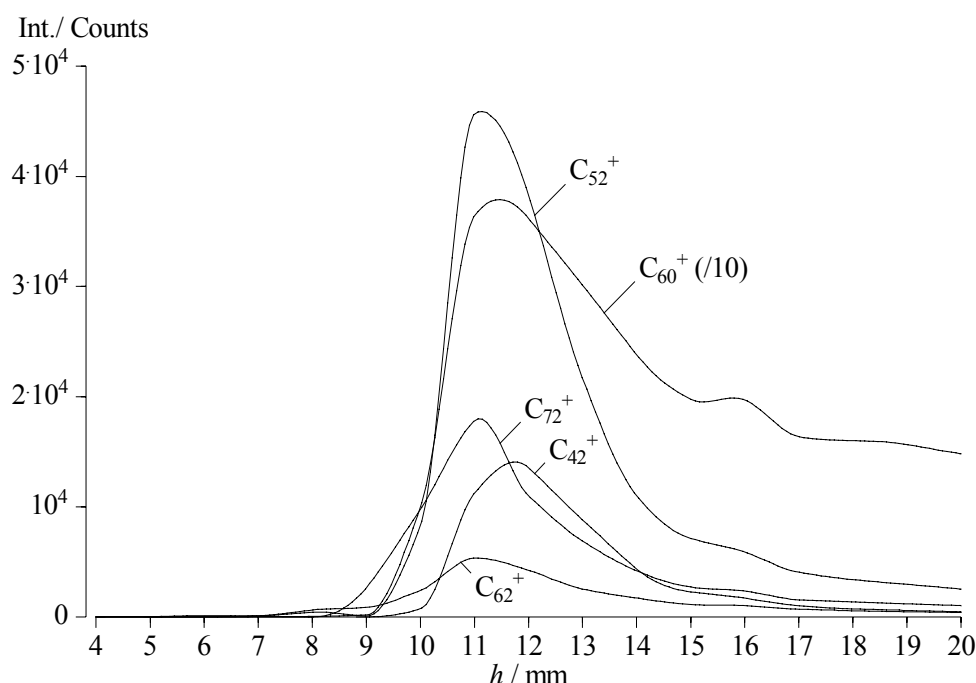


Abbildung 7.8: Profile positiver gerader Fulleren-Ionen. (Benzol/0,72/42/27).

Die Profile weisen allgemein einen sehr steilen Anstieg auf und erreichen ihre Maxima bereits 2 mm nach dem Beginn des Anstiegs. Der Abfall der Profile ist die ersten zwei Millimeter nach Erreichen des Maximums ähnlich steil wie der Anstieg, flacht ab $h = 14$ bis 16 mm allerdings deutlich ab. Dieser flache Abfall zeigt, besonders im Falle des C_{60}^+ , eine hohe Stabilität gegenüber einem pyrolytischen Abbau im Abgas der Flamme. Der steilere Abfall der Intensität bei geringeren Brennerabständen geht auf den schnellen oxidativen Abbau der Fullerene zurück. (Am Ende der Oxidationszone und noch wenige Millimeter danach liegt eine hohe Konzentration von Hydroxylradikalen vor.^{45,63} Diese werden mit steigender Temperatur aus CO_2 und H_2O durch die Reaktion mit H-Atomen freigesetzt.)

In Abbildung 7.8 ist auch die leichte erneute Anhebung der Intensität des C_{60}^+ bei $h \approx 16$ mm interessant, da Keller in der Untersuchung neutraler Fullereene für C_{60} ebenfalls eine solche Anhebung bei einem ähnlichen Brennerabstand findet.⁴⁴

Geradzahlige Fulleren-Ionen treten mit einem Wasserstoffgehalt von bis zu ca. sechs Wasserstoffatomen auf (siehe Anhang Abbildung A3). Am Beispiel des $C_{56}H_{0-3}^+$ werden in der Abbildung 7.9 die Profile dieser wasserstoffhaltigen Spezies gezeigt.

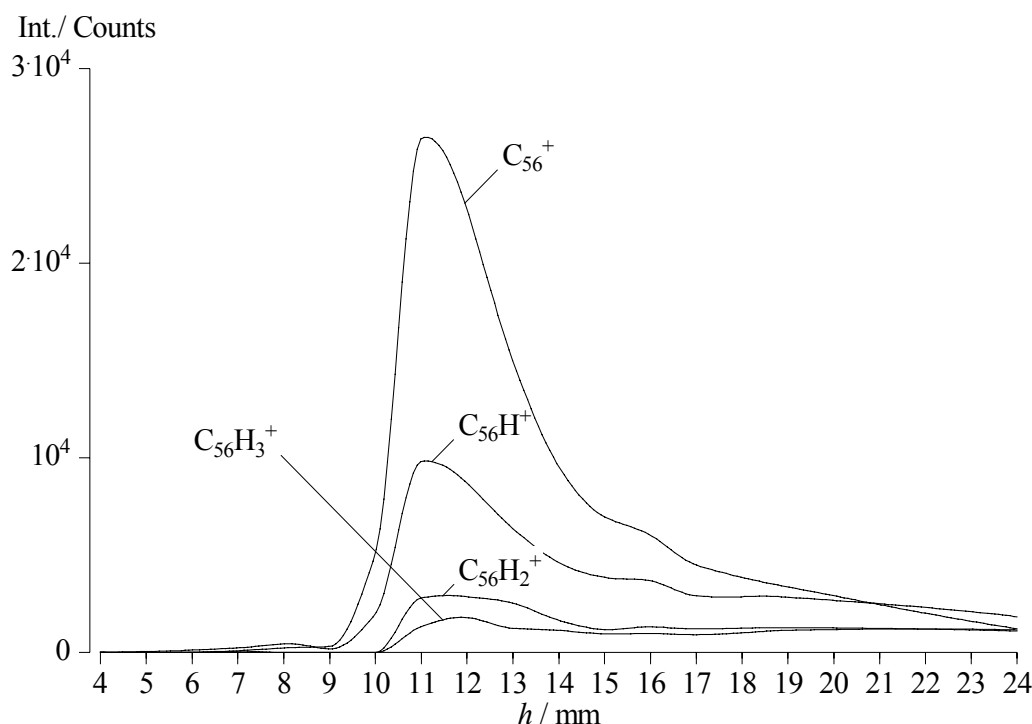


Abbildung 7.9: Profile positiver gerader Fulleren-Ionen mit unterschiedlichem Wasserstoffgehalt. C_{56}^+ bis $C_{56}H_3^+$. (Benzol/0,72/42/27).

Wie bei den negativen Fulleren-Ionen beobachtet man einen starken Intensitätsverlust mit steigendem Wasserstoffgehalt. Die Profile des C_{56}^+ und des $C_{56}H^+$ geben bis zu $h = 10$ mm den tatsächlichen Intensitätsverlauf nur qualitativ wieder, da es in diesem Bereich zu Überlagerungen mit PAH-Ionen kommt; die gemessenen Intensitäten sind somit etwas zu hoch. Bei den wasserstoffreicheren Fulleren-Ionen beobachtet man die Ausbildung von breiten Profilen ohne ein ausgeprägtes Maximum. Dabei sind, im Gegensatz zu den negativen Fulleren-Ionen, die Profilmaxima der wasserstoffhaltigen Fullereene nicht gegenüber denen der wasserstofffreien zu kleineren Brennerabständen verschoben. Je mehr Wasserstoff die Fullereene in ihrem Gerüst aufweisen, um so flacher ist der Profilverlauf im Abgas der Flamme. Bei $C_{56}H_2^+$ und $C_{56}H_3^+$ ist kein Abfall der Kurve zu beobachten – ab $h = 16$ mm bleibt die Intensität praktisch konstant. Das Fulleren-Ion C_{56}^+ weist hingegen einen stetigen Profilabfall auf.

Dies hat zur Folge, daß bei einem Brennerabstand ab 22 mm die Intensität des C_{56}^+ unter der des $C_{56}H^+$ liegt.

Ungeradzahlige Fulleren-Ionen. Die ungeradzahligen positiven Fulleren-Ionen haben wie die negativen mindestens ein Wasserstoffatom in ihrem Gerüst (siehe Anhang Abbildung A3). Der maximale Wasserstoffgehalt liegt bei ca. 6 H-Atomen. Die Intensitäten der ungeradzahligen Ionen sind deutlich geringer als die der geradzahligen. Die Profilmaxima der ungeradzahligen Fulleren-Ionen liegen wie die der geradzahligen bei ca. $h = 11$ mm. Über die Profilverläufe der leichten Ionen kann keine Aussage gemacht werden, da es mit abnehmender Masse zu zunehmenden Überlagerungen der wasserstoffhaltigen Fullerene mit PAH-Ionen kommt. Auch eine Aussage über eine Verschiebung der Profile mit steigendem Wasserstoffgehalt kann für die leichten Fullerene nicht getroffen werden. Bei den schwereren ungeraden Fullerenen, wie z. B. $C_{53}H^+$ bis $C_{53}H_3^+$, beobachtet man keine Verschiebung der Profile mit steigendem Wasserstoffgehalt.

Vergleich mit den negativen Fulleren-Ionen

Man beobachtet in der Regel ein Einsetzen der Bildung der negativen Fulleren-Ionen bei um ca. 1 mm geringeren Brennerabständen als bei den positiven, wobei die negativen Fulleren-Ionen flachere Profilverläufe aufweisen. Besonders im Abgas der Flamme fallen die negativen Ionen durch ihren sehr flachen Profilabfall auf. In einigen Fällen fallen die Profile der positiven Ionen bereits ab, während die der negativen Ionen noch ansteigen. So z. B. im Falle des C_{60} . Das Ion C_{60}^+ fällt bereits ab $h = 11,5$ mm in seiner Intensität ab, während C_{60}^- noch bis $h = 18$ mm ansteigt. Es gibt somit gravierende Unterschiede in den Profilverläufen der positiven und der negativen Fulleren-Ionen.

Um eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung zu finden, wird im folgenden die Temperaturabhängigkeit der Elektronenanlagerungs- und Abspaltungsprozesse untersucht. Der Gedanke dabei ist, daß mit fallender Temperatur in der Abgaszone eventl. sich das Gleichgewicht für die Reaktion



in Richtung des C_{60}^- verschiebt und somit die hohen Intensitäten der negativen Fullere-ne im Abgas erklärt werden können. Die Temperaturwerte für die Benzol/0,72/42/27-Flamme sind der Literatur entnommen⁶⁴. Es zeigt sich dabei ein nur langsamer Temperaturabfall im Abgas der Flamme. So fällt die Temperatur von 10 auf 20 mm von 2200 K auf 2100 K ab.

Laut Untersuchungen von Illenberger et al.⁶⁵, ergeben sich für die Reaktion (5.3.1) in einem Temperaturbereich von ca. 1000 K bis 2000 K gemäß der Arrheniusbeziehung die Werte:

Elektronenanlagerung: $E_A = 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $A = 1,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Elektronenabspaltung: $E_A = 250 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $A = 1,0 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

Für die Temperaturen bei einem Brennerabstand von $h = 10 \text{ mm}$ und $h = 20 \text{ mm}$ ergeben sich die folgenden Geschwindigkeitskonstanten:

$$k_d(2200 \text{ K}) = 4,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \quad k_d(2100 \text{ K}) = 4,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_a(2200 \text{ K}) = 11,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \quad k_a(2100 \text{ K}) = 60,5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}.$$

Für die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten $K_c = k_a / k_d$ folgt:

$$K_c(2200 \text{ K}) = 2,69 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \quad K_c(2100 \text{ K}) = 1,47 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}.$$

Mit $K_c = \frac{[C_{60}^-]}{[C_{60}] \cdot [e^-]}$ ergibt sich

$$\frac{[C_{60}^-](2200 \text{ K})}{[C_{60}^-](2100 \text{ K})} = \frac{K_c(2200 \text{ K}) \cdot [C_{60}(2200 \text{ K})] \cdot [e^-]}{K_c(2100 \text{ K}) \cdot [C_{60}(2100 \text{ K})] \cdot [e^-]} \quad (5.3.2)$$

Nimmt man die Konzentration der freien Elektronen in einer Näherung in der betrachteten Flammenzone als konstant an und setzt, um die Lage des Gleichgewichts dieser Reaktion bei den beiden Brennerabständen abschätzen zu können, für die Konzentration des C_{60} gleiche Werte ein, so ergibt sich

$$\frac{[C_{60}^-](2200 \text{ K})}{[C_{60}^-](2100 \text{ K})} = 1,83 \quad (5.3.3)$$

Wenn also die C_{60} -Konzentration über den betrachteten Flammenbereich gleich bleibt und die Temperatur um 100 K abfällt, so wird bei $h = 20 \text{ mm}$ ($T = 2100 \text{ K}$) im Vergleich zu $h = 10 \text{ mm}$ ($T = 2200 \text{ K}$) ca. die Hälfte der neutralen C_{60} -Moleküle zu C_{60}^- ionisiert. Der Ionisierungsmechanismus wird also mit fallender Temperatur ineffektiver.

In den Messungen neutraler Verbindungen fand Kovacs einen Intensitätsabfall des neutralen C_{60} von $h = 10 \text{ mm}$ zu 20 mm um ca. 90 % (Benzol/0,72/42/27). Setzt man diese Relation in Gleichung (4.4.1) ein, so ergibt sich

$$\frac{[C_{60}^-](2200 \text{ K})}{[C_{60}^-](2100 \text{ K})} = 1,83 \cdot 10 = 18,3$$

Die Konzentration des C_{60}^- sollte demnach bei einem Brennerabstand von 10 mm – dies entspricht einer Flammentemperatur von 2200 K – etwa um den Faktor 18 höher sein, als bei $h = 20 \text{ mm}$. Prozentual bedeutet dies einen Abfall der Konzentration des C_{60}^- um ca. 95 %. Die in dieser Arbeit gemessenen Werte zeigen von $h = 10 \text{ mm}$ bis $h = 20 \text{ mm}$ allerdings einen *Anstieg* der C_{60}^- -Intensität um 320 %. Die Temperaturabhängigkeit der Elektronenanlagerungs- und Abspaltungsprozesse ist somit nicht für die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Messungen der Neutralteilchen und denen negativen

Ionen verantwortlich. Welche Effekte hier eine Rolle spielen, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

7.3.1 Einfluß des Chlorbenzolzusatzes

Fulleren-Ionen mit gerader C-Anzahl. Der Zusatz von Chlorbenzol führt in dem untersuchten Massenbereich zu einer generellen Anhebung der Intensitäten der positiven geradzahligen Fulleren-Ionen (siehe Abbildung 7.10).

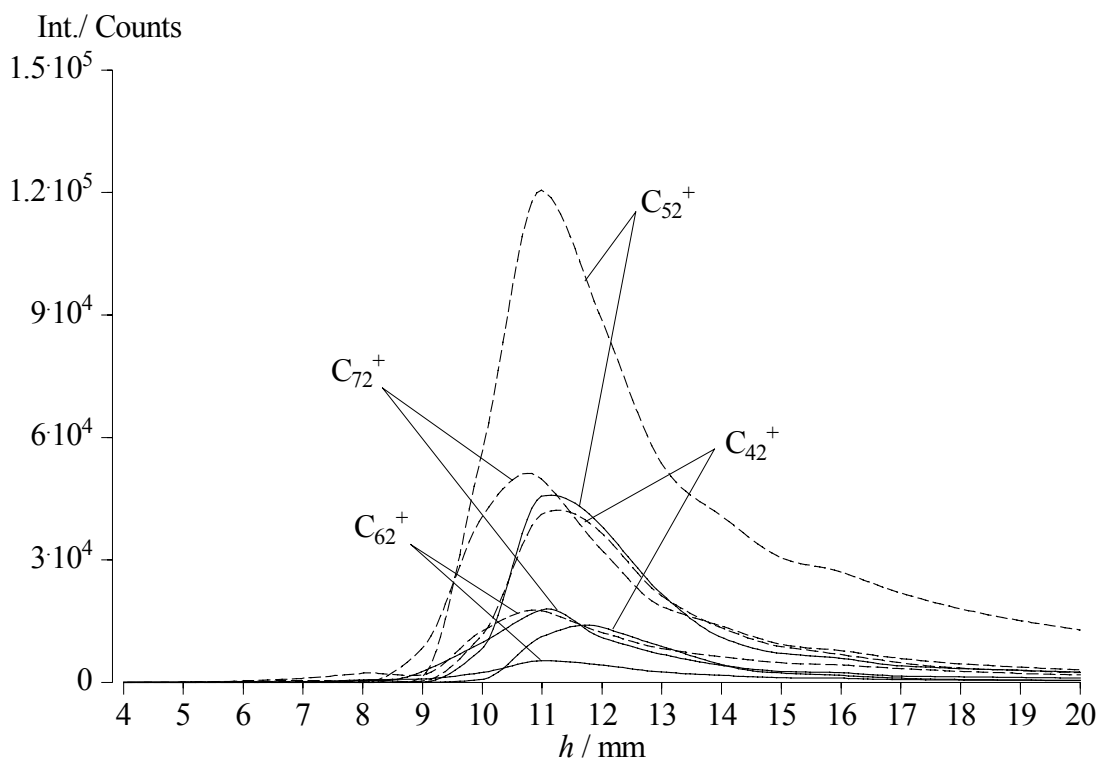


Abbildung 7.10: Profile der Fulleren-Ionen C_{42}^+ , C_{52}^+ , C_{62}^+ und C_{72}^+ . Mit und ohne Chlorbenzolzusatz. Profile der chlorhaltigen Flamme gestrichelt dargestellt. (Benzol/0,72/42/27).

Der Grad der Anhebung ist dabei vom Wasserstoffgehalt der Ionen abhängig. Je wasserstoffärmer die Ionen sind, um so stärker ist die Anhebung in ihrer Intensität. Dies ist in Abbildung 7.11 gezeigt. Auffällig ist dabei die hohe Rest-intensität der Fulleren-Ionen im Abgas der chlorhaltigen Flamme (siehe z. B. $C_{46}H_2^+$).

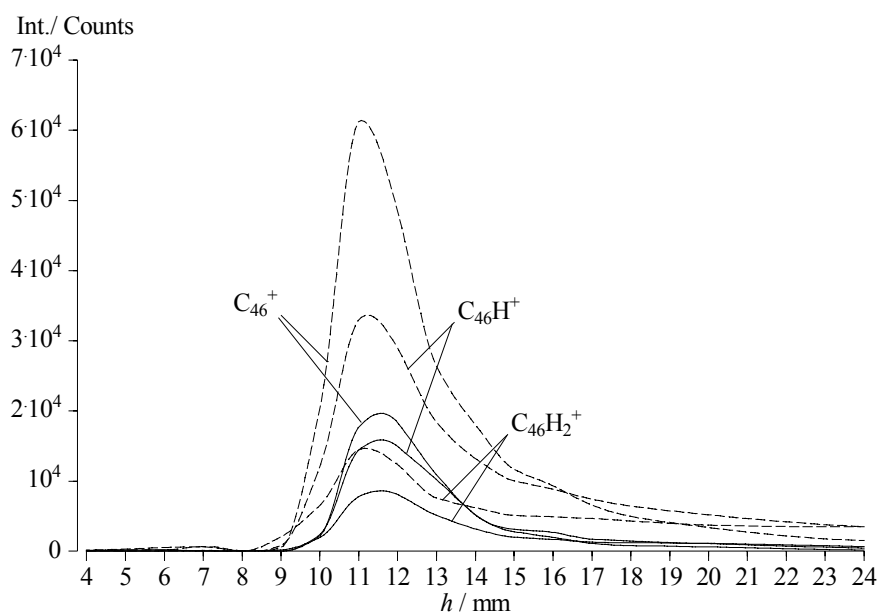


Abbildung 7.11: Profile der Fulleren-Ionen $C_{46}H^+$ bis $C_{46}H_2^+$. Mit und ohne Chlorbenzolzusatz im Vergleich. Profile der chlorhaltigen Flamme gestrichelt dargestellt. (Benzol/0,72/42/27).

Um den Einfluß des Chlors in Abhängigkeit der Masse darzustellen, sind in Abbildung 7.12 die Intensitäten der wasserstofffreien Fulleren-Ionen bei $h = 11$ mm gegen die Masse aufgetragen.

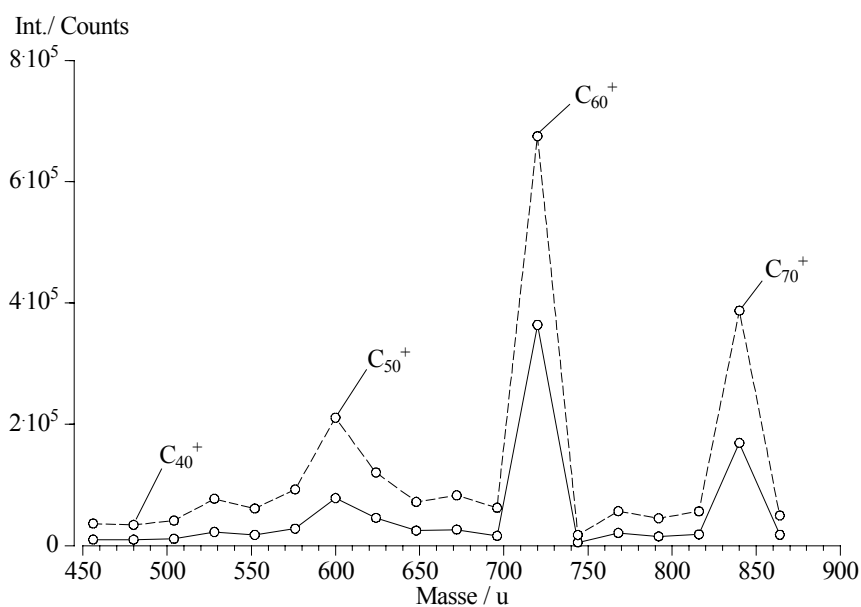


Abbildung 7.12: Intensitäten wasserstofffreier positiver Fulleren-Ionen mit und ohne Chlorbenzolzusatz bei $h = 11$ mm (C_{38}^+ bis C_{72}^+). Chlorhaltige Flamme gestrichelt dargestellt. Benzol/0,72/42/27/(+10 % Chlorbenzol).

Man erkennt, daß über den gesamten Massenbereich die Intensitäten angehoben werden – im Durchschnitt um den Faktor drei.

Um die Frage zu klären, ob die Fulleren-Ionen, welche ein Wasserstoffatom im Gerüst aufweisen, eine den wasserstofffreien Fulleren-Ionen vergleichbare Beeinflussung durch den Chlorbenzolzusatz erfahren, ist in Abbildung 7.13 der Einfluß des Chlorbenzols auf diese beiden Fullerenarten vergleichend gegenübergestellt. Hierbei erschien es zweckmäßig, einen Brennerabstand zu wählen, bei welchem die meisten Fulleren-Ionen ihr Intensitätsmaximum aufweisen, und bei diesem Brennerabstand die Intensitäten der chlorhaltigen Flamme durch diejenigen der chlorfreien Flamme zu dividieren und gegen die Masse aufzutragen. Als Brennerabstand wurde hierbei $h = 11$ mm gewählt.

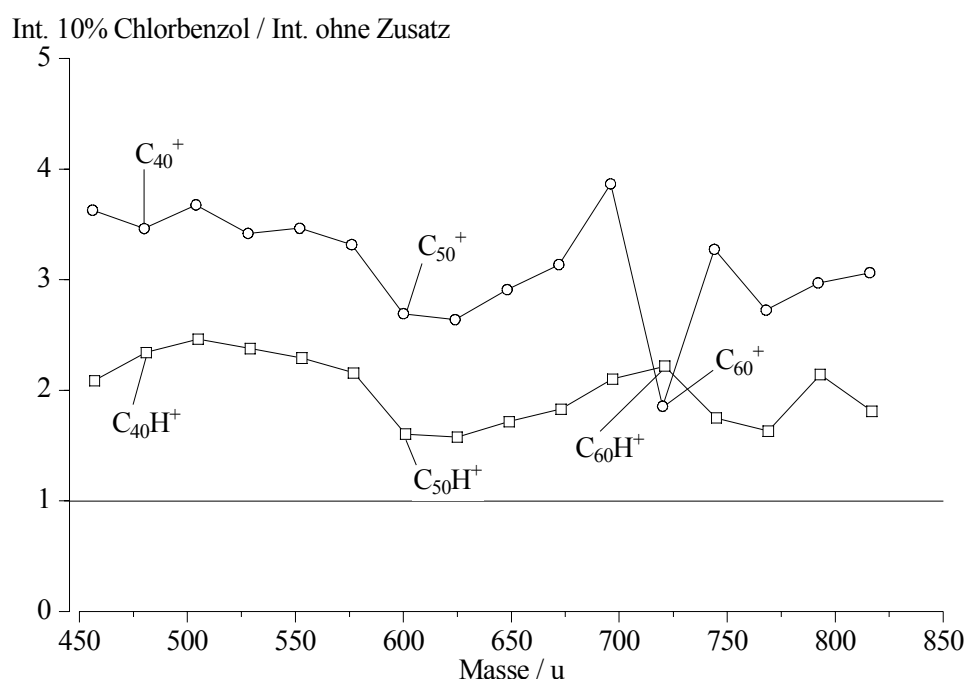


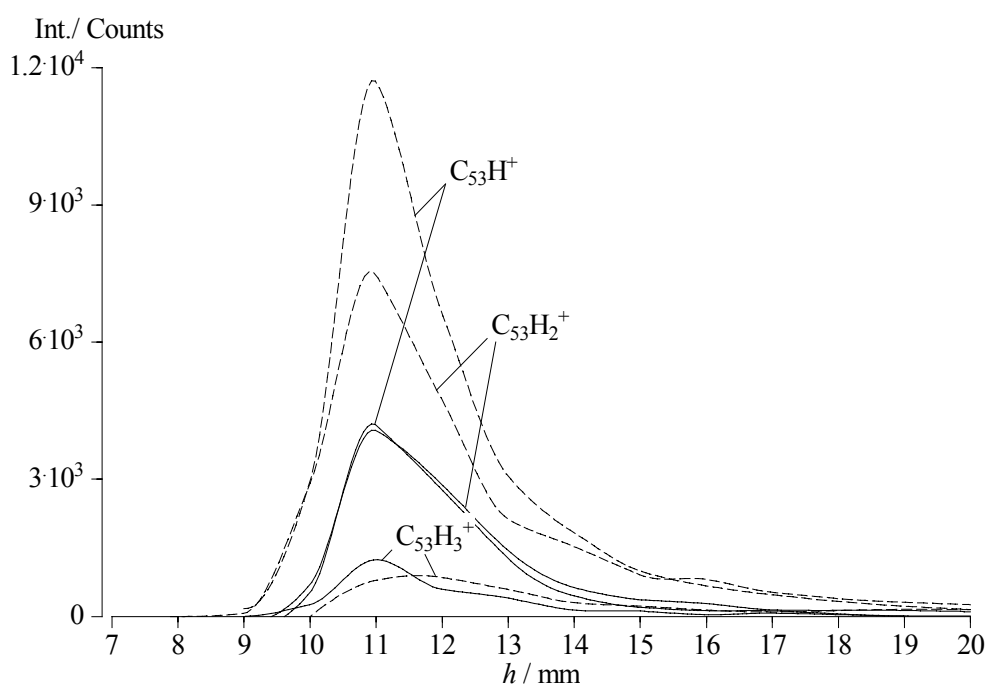
Abbildung 7.13: Auftragung der Quotienten der Intensitäten gerader positiver Fulleren-Ionen mit und ohne Chlorbenzolzusatz gegen die Masse ($h = 11$ mm). Wasserstofffreie Fullere (Kreise) und Fullere mit einem Wasserstoffatom (Quadrate). Int. (Benzol/0,72/42/27/10 % Chlorbenzol) / Int. (Benzol/0,72/42/27).

Die beiden Kurven verlaufen bis C_{58}^+ bzw. $C_{58}H^+$ annähernd parallel zueinander. Bei den wasserstofffreien Fulleren-Ionen liegt die Anhebung der Intensitäten bei ca. dem Faktor drei, bei den wasserstoffhaltigen Ionen liegt sie bei ca. dem Faktor zwei. Auffällig ist die Abweichung bei $C_{60}H_x^+$. Während C_{60}^+ durch den Zusatz von Chlorbenzol im Gegensatz zu den übrigen wasserstofffreien Fulleren-Ionen in seiner Intensität deutlich weniger angehoben wird, wird $C_{60}H^+$ etwas stärker angehoben als die benachbarten Fullere mit einem H-Atom.

Mit weiter steigendem Wasserstoffgehalt verringert sich die Anhebung der Intensitäten der Fulleren-Ionen in der chlorhaltigen Flamme im Vergleich zur reinen Benzolflamme. So liegt die Intensitätsanhebung durch Chlorzusatz im Falle des $C_{50}H_2^+$ bei einem Faktor von 1,5, bei $C_{50}H_3^+$ findet sich dagegen eine Verringerung der Intensität um den Faktor 0,8. Tendenziell findet sich dieses Verhalten auch bei den negativen Ionen wieder.

Der Intensitätsvergleich kann bedingt durch die mit steigender Masse schlechter werdende massenspektrometrische Auflösung nur bis C_{69}^+ geführt werden. Ab dieser Masse ist die Überlappung benachbarter Signale zu groß, um die Signalintensitäten eindeutig bestimmen zu können. Selbst bei dem Versuch, die Intensitäten der Signale mit Hilfe einer Fitfunktion einzeln zu bestimmen, zeigte sich, daß die Unsicherheit bei der Auswertung zu hoch ist, um verlässliche Werte zu erhalten. Dies hat damit zu tun, daß man nach der Isotopenkorrektur für z. B. $C_{70}H^+$ nur sehr kleine Werte erhält. Da man anschließend noch eine Division dieser Werte durchführt, machen sich schon geringfügige Abweichungen stark bemerkbar. So liegt der ursprüngliche, von „FlamePlus“ ermittelte Intensitätswert für C_{70}^+ in der chlorfreien Flamme bei 62.750 Counts. Nimmt man statt dessen einen Wert von 67.000 an (also eine nur geringe Abweichung von ca. 6 %), so ändert sich nach der ^{13}C -Isotopenkorrektur und der Bildung des Quotienten $C_{70}H^+$ (chlorhaltige Flamme) / $C_{70}H^+$ (reine Benzolflamme) der sich ergebende Zahlenwert von 6 auf 2. Nur bei den Fulleren-Ionen, welche eine deutlich geringere Überlappung benachbarter Signale aufweisen, liefert die Methode der Division verlässliche Ergebnisse.

Fullerene mit ungerader C-Anzahl. Bei den ungeradzahligen positiven Fulleren-Ionen mit geringer Wasserstoffanzahl – ein oder zwei Wasserstoffatome – beobachtet man bei Chlorzugabe analog den geradzahligen Ionen eine Anhebung der Intensitäten im Profilmaximum (siehe Abbildung 7.14). Ebenfalls ist ein steilerer Anstieg der Profile zu sehen. Dabei wird wieder der Trend deutlich, daß die Anhebung der Intensität durch den Chlorzusatz um so stärker ist, je wasserstoffärmer das Fullerene ist. Dies erkennt man an der stärkeren Anhebung des $C_{53}H^+$ im Gegensatz zum $C_{53}H_2^+$, wobei beide Spezies in der chlorfreien Flamme den gleichen Profilverlauf haben. Bei dem noch wasserstoffreicheren $C_{53}H_3^+$ kommt es zu einer Absenkung der Maximalintensität, was sich ebenfalls im Einklang mit den geradzahligen Ionen befindet.



Abbildungung 7.14: Profile positiver Fulleren-Ionen $C_{53}H^+$ bis $C_{53}H_3^+$. Mit und ohne Chlorbenzolzusatz im Vergleich. Profile der chlorhaltigen Flamme gestrichelt dargestellt. Benzol/0,72/42/27/(10 %Chlorbenzol).

Vergleich positiver und negativer Fulleren-Ionen

Vergleicht man die wasserstofffreien positiven und negativen geradzahligen Fulleren-Ionen miteinander, und trägt man dazu die Intensitäten der Fullerene in der chlorhaltigen Flamme dividiert durch die Intensitäten der Fullerene in der chlorfreien Flamme gegen die Masse auf, ergibt sich das in Abbildung 7.15 dargestellte Bild.

Stellt man die Kurvenverläufe anfangend bei den leichten Ionen gegenüber, so findet sich für die positiven und negativen Fulleren-Ionen im Bereich von C_{38} bis C_{44} ein gänzlich anderes Verhalten. Die Anhebung der Intensität durch den Chlorzusatz sinkt bei den negativen Ionen kontinuierlich von 3,6 auf 1,5 ab, während die positiven leicht um einen konstanten Wert von 3,5 herum streuen. Für die Fulleren-Ionen C_{44} (528 u) bis C_{58} (696 u) sind die Kurvenverläufe allerdings sehr ähnlich und zeigen, daß der qualitative Einfluß des Chlorbenzols auf die Intensitäten der Fulleren-Ionen in diesem Massenbereich vergleichbar ist. So werden bei beiden Ionensorten die Intensitäten der Fulleren-Ionen durch den Chlorbenzolzusatz von C_{46} bis C_{50} immer weniger angehoben. Im Bereich von C_{52} bis C_{58} kommt es dann wieder zu einer zunehmenden Anhebung der Intensitäten mit steigender Masse. Ab C_{60} beobachtet man fast durchgehend einen entgegengesetzten Effekt auf die beiden Ionensorten. Steigt z. B. die relative Intensität bei den positiven Ionen von C_{58} bis C_{60} an, so fällt sie bei den negativen stark ab.

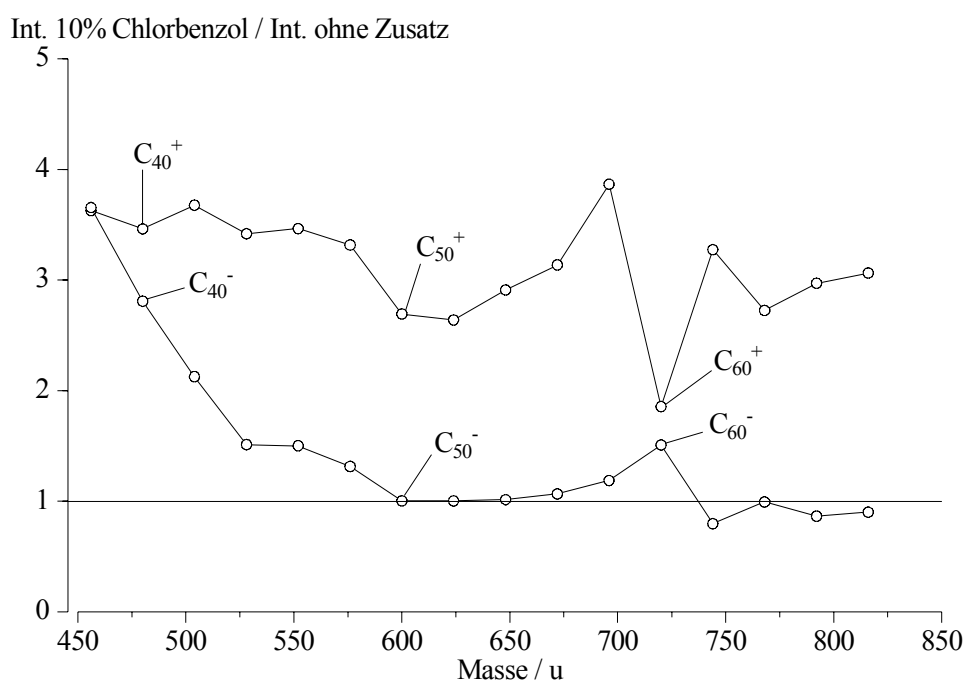


Abbildung 7.15: Aufragung der Quotienten der Intensitäten positiver und negativer gerader wasserstofffreier Fulleren-Ionen mit und ohne Chlorbenzolzusatz gegen die Masse. Int. (Benzol/0,72/42/27/10 % Chlorbenzol) / Int. (Benzol/0,72/42/27).

Die stark voneinander abweichenden Kurvenverläufe für die kleinen Fulleren-Ionen (C_{38}^- bis C_{44}^-) zeigen, daß der Zusatz von Chlorbenzol nicht nur Einfluß auf die Chemie der neutralen Verbindungen nimmt, sondern auch die Ionisierungsmechanismen beeinflusst. Hätte man es ausschließlich mit einer Beeinflussung der Chemie der neutralen Verbindungen zu tun, und bliebe der Ionisierungsgrad dieser neutralen Verbindungen unverändert, so sollten die Kurven für die negativen und positiven Ionen parallel zueinander verlaufen. Daß dies nicht der Fall, ist zeigt, daß der Chlorzusatz in die Ionisierungsmechanismen eingreift. Dabei ist die Beeinflussung der Ionisierung nicht einheitlich. Insbesondere scheint sich bei Chlorzusatz das Ausmaß der Ionisierung der Fullerene von C_{38} bis C_{44} zu den entsprechenden negativen Ionen kontinuierlich zu verringern. Dies macht eine Interpretation der Daten schwierig.

Messungen in der Gesamtionisation von Benzol/Sauerstoffflammen zeigten, daß mit Entstehung der Fullerene die Gesamtionisation stark ansteigt. Keller machte den Einfluß von Chemi-Ionisationsreaktionen dafür verantwortlich – wobei die genauen Ionisierungsprozesse der Fullerene allerdings noch ungeklärt sind. Es wäre denkbar, daß der Eingriff des zugesetzten Chlors in die Ionisierungsprozesse die beobachteten Intensitätsverläufe verursacht. Weiterhin könnte eine Beeinflussung der Ionisierung über eine Verringerung der Dichte der freien Elektronen ablaufen. Das zugesetzte Chlorbenzol führt zu einer Freisetzung von Cl-Atomen, welche aufgrund ihrer hohen Elektronenaffi-

nität (3,62 eV) freie Elektronen einfangen. Auch der im Laufe des Reaktionsgeschehens gebildete Chlorwasserstoff ist ein effektiver Elektroneneinfänger.³⁷ Diese Elektronen stehen dann nicht mehr für die Ausbildung negativer Fulleren-Ionen zu Verfügung. Dies sollte allerdings zu einer konstanten Absenkung der Intensität negativer Ionen führen und würde die beobachteten Kurvenverläufe nicht erklären. Ein weiterer Erklärungsansatz wäre die Tatsache, daß die Elektronenanlagerung temperaturabhängig ist. Da sich die in Abbildung 7.15 dargestellten Messungen allerdings auf denselben Brennerabstand beziehen, scheidet ein Temperatureffekt ebenfalls aus.

Vergleicht man die geraden wasserstofffreien negativen Fulleren-Ionen mit den geraden positiven Fulleren-Ionen mit einem Wasserstoffatom im Gerüst zeigt sich ein in weiten Bereichen annähernd paralleler Kurvenverlauf (siehe Abbildung 7.16).

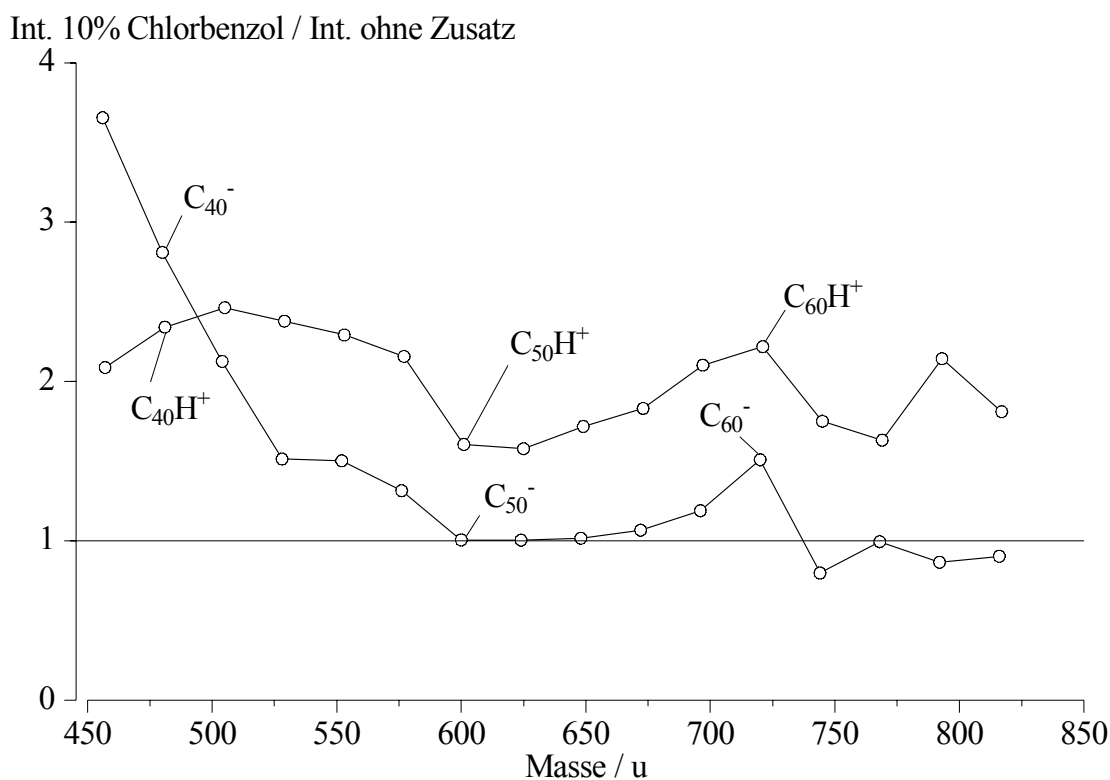


Abbildung 7.16: Auftragung der Quotienten der Intensitäten gerader Fulleren-Ionen mit und ohne Chlorbenzolzusatz gegen die Masse. Wasserstofffreie negative und wasserstoffhaltige positive Fulleren-Ionen. Int. (Benzol/0,72/42/27/10 % Chlorbenzol) / Int. (Benzol/0,72/42/27).

Chlorbenzol beeinflusst im Bereich von C_{42} bis C_{62} die geraden negativen Fulleren-Ionen in der gleichen Weise wie die geraden positiven mit einem Wasserstoffatom im Gerüst. Ab C_{44}^+ bzw. $C_{44}H^+$ verlaufen die beiden Kurven, betrachtet man die relative Veränderung von einem Fulleren zu dem um zwei C-Atome schwereren Fulleren, annähernd parallel und auch die erhöhte Anhebung der Intensitäten bei den positiven

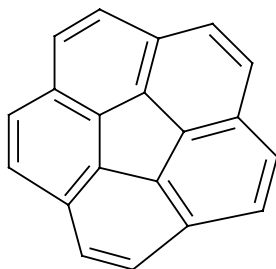
Ionen ist nur geringfügig. Bei den leichten Fullerenen C_{38} bis C_{42} beobachtet man wie beim Vergleich der wasserstofffreien Fullerene ein entgegengesetztes Verhalten der beiden Ionensorten, und sie fügen sich nicht in das Verhalten der schwereren Fulleren-Ionen ein.

7.3.2 Vergleich mit den PAH

Vergleicht man die schweren positiven PAH-Ionen mit den Fulleren-Ionen, so stellt man fest, daß der Einfluß des Chlorbenzols ähnlich ist. So werden sowohl die PAH- als auch die Fulleren-Ionen früher gebildet und in ihrer Intensität um so stärker angehoben, je wasserstoffärmer sie sind. Die Anhebung der Intensitäten der Fulleren-Ionen ist dabei um einiges größer als die Anhebung bei den PAH^+ . Bei den PAH^+ ist eine Verschiebung der Profilmaxima zu kleineren Brennerabständen zu beobachten, dies ist bei den Fulleren-Ionen nicht der Fall – die Profilmaxima der Fulleren-Ionen finden sich bei den gleichen Brennerabständen. (In manchen Fällen kann zwar eine leichte Verschiebung beobachtet werden, diese liegt allerdings im Rahmen der Meßgenauigkeit.) Man hat es bei den PAH^+ somit mit einer Verschiebung des Profils zu kleineren Brennerabständen zu tun bei einer gleichzeitigen Anhebung der Maximalintensität. In der chlorfreien Flamme sind die Intensitäten bei größeren Brennerabständen somit höher. Anders verhält es sich bei den Fulleren-Ionen: Hier hat man es nicht nur mit einer Anhebung der Intensitäten zu tun, sondern das Profil erfährt insgesamt eine Verbreiterung. Somit sind auch die Intensitäten bei größeren Brennerabständen in der chlorhaltigen Flamme höher. Auch sinken die Intensitäten in der chlorhaltigen Flamme nicht mehr so weit ab wie in der chlorfreien, was am Beispiel des C_{52}^+ besonders deutlich wird (siehe Abbildung 7.10).

7.4 Anmerkungen zum Fullerenbildungsmechanismus

Für die Bildung der Fullerene werden verschiedene Modelle diskutiert. So favorisierte Howard⁶⁶ ein sukzessives Wachstum, ähnlich den PAH, ausgehend von Corannulen ($C_{20}H_{10}$).



$C_{20}H_{10}$ (250 u) Corannullen

Dieses Molekül besitzt einen Fünfring, welcher von fünf Sechsringen umgeben ist, und hat eine gewölbte Geometrie, vergleichbar mit der einer Schale. Es wird angenommen,

daß es durch wiederholte Additionsreaktionen von Ethin an den Rändern des Moleküls zur Entstehung von Fullerenen kommt. Dabei müssen sich als Zwischenstufen auf dem Weg zum Fulleren sehr wasserstoffarme Strukturen, welche Fünfringe enthalten, ausbilden. Insbesondere PAH wie $C_{20}H_{10}$, $C_{30}H_{10}$, $C_{40}H_{10}$, $C_{50}H_{10}$ und $C_{60}H_{10}$ sind dabei von großer Bedeutung. Diese wasserstoffarmen Strukturen werden, mit Ausnahme des Corannulens, in den Untersuchungen von Flammen allerdings nicht nachgewiesen. Dieser Mechanismus scheint deshalb für die Fullerenbildung in Flammen nicht relevant zu sein.

Anhand von Untersuchungen neutraler und geladener Teilchen von Homann et al. wird hingegen ein Mechanismus über sogenannte Aromere (aromatische Dimere bzw. Oligomere) vorgeschlagen.⁶⁷ Hierbei geht man von einer Kombination von zwei ähnlich großen PAH z. B. durch Ausbildung einer kovalenten Bindung aus. Um diese kovalente Bindung können sich die PAH frei drehen und die wasserstoffhaltigen Randbereiche der PAH sich annähern. Allerdings muß diese Zusammenlagerung zweier PAH nicht über eine kovalente Bindung geschehen. Auch ein radikalischer π -Komplex ist denkbar.⁶⁷ Bei den herrschenden Flammentemperaturen kann davon ausgegangen werden, daß sich Radikalstellen am Rand der PAH ausbilden, welche dann eine Art „Reißverschlußreaktion“ einleiten. Hierbei kommt es unter sukzessiver unimolekularer Wasserstoffabspaltung des Aromers zu einer Schließung der zunächst offenen Struktur zu einem Fullerenkäfig. Dabei entstehen auch Fünfringe, welche sich bei den hohen Temperaturen schnell umlagern können^{68,69,70} – das Auftreten hoher Spannungen kann somit vermieden werden.

Frühere Untersuchungen gaben auch Anlaß zu der Annahme, Fullerene würden sich aus kleinen Rußteilchen durch interne Umlagerungsreaktionen bilden.^{71,58} Es scheint allerdings, als würden Rußteilchen und Fullerene auf zwei verschiedenen Reaktionswegen ausgehend von den Aromeren entstehen. Eine hohe Temperatur und eine niedrige Ethinkonzentration führen dabei zur vermehrten Bildung von Fullerenen, während niedrige Temperaturen und eine hohe Ethinkonzentration zur vermehrten Bildung von Ruß führen.^{72,61,67}

Wie kann aufgrund dieses Mechanismus die Beeinflussung der Fullerenkonzentrationen durch den Zusatz von Chlorbenzol erklärt werden? Ein Zusammenhang zwischen der Ausbildung wasserstoffarmer PAH und der erhöhten Fullerenbildung könnte darin bestehen, daß diese PAH weniger Buchten als die entsprechenden H-reicheren aufweisen. Damit sind dann auch weniger Angriffsstellen für z. B. Ethinadditionen vorhanden. Somit würde auch ein aus zwei solchen H-armen PAH entstehendes Aromer weniger Angriffsstellen für bimolekulare Reaktionen aufweisen. Dies könnte zu einer bevorzugten Weiterreaktion des Aromers zu einem Fulleren unter Ringschluß durch sukzessive intramolekulare Wasserstoffabspaltung führen. Eine Weiterreaktion der Aromere zu Ruß, welche ja eine Konkurrenzreaktion zur Fullerenbildung darstellt, wird somit unterdrückt.

Weiterhin könnte die erhöhte Anzahl an Fünfringen in den bevorzugt gebildeten wasserstoffarmen PAH von Bedeutung sein. Diese Fünfringe können über weite Bereiche der PAH wandern (siehe Abschnitt 6.1) und somit zu einer Veränderung der Geometrie des PAH-Gerüsts führen. Vorstellbar ist, daß diese Fünfringwanderung sich positiv auf die Geschwindigkeit der Bildung der Fullerene auswirkt, indem eine Annäherung der Ränder des Aromers erleichtert wird und somit die „Reißverschlußreaktion“ schneller ablaufen kann. Diese Annäherung könnte zum einem dadurch geschehen, daß Fünfringe zur Mitte der PAH hin wandern, wodurch dann leicht gewölbte PAH-Gerüste entstehen. Lagern sich zwei solcher gewölbten PAH in geeigneter räumlicher Anordnung zu einem Aromer zusammen, liegen die Ränder des Aromers dichter zusammen als bei aus zwei planaren PAH entstandenen Aromeren. Aber auch im Falle einer Wanderung der Fünfringe im Randbereich des Aromers könnte dies zu einer leichteren Umordnung des Kohlenstoffgerüsts am Rand führen, was wiederum eine schnellere „Reißverschlußreaktion“ zur Folge haben könnte.

Darüber hinaus könnte die durch den Chlorzusatz bedingte leichte Temperaturerhöhung im Abgas der Flamme zu einer erhöhten Fullerausbeute führen. Dies liegt darin begründet, daß unimolekulare Reaktionen, wie in diesem Beispiel die Ringschlußreaktionen zum Fullengerüst, eine höhere Aktivierungsenergie aufweisen als bimolekulare Anlagerungsreaktionen. Eine Temperaturerhöhung wird damit die Weiterreaktion des Aromers zum Fulleren begünstigen.

Wie in Abbildung 7.15 dargestellt, werden die Intensitäten kleiner Fulleren-Ionen etwas stärker durch den Zusatz von Chlorbenzol angehoben als die der größeren. Auch hier könnte ein Zusammenhang zwischen der erhöhten Ausbildung wasserstoffarmer PAH, welche ja Fünfringe enthalten, und der bevorzugten Bildung kleiner Fullerene bestehen. Fullerene mit weniger als 60 C-Atomen haben gemeinsam, daß sie alle mindestens zwei benachbarte Fünfringe aufweisen. Je kleiner das Fullengerüst dabei ist, um so höher ist der Anteil der Fünfringe im Vergleich zu den Sechsringen. Geht man davon aus, daß der Fullerenbildungsmechanismus über die Aromere korrekt ist, dann wäre vorstellbar, daß eine erhöhte Fünfringanzahl in den PAH, welche sich zu den Aromeren zusammenlagern, zu einer schnelleren Ausbildung der Fullerene führt, die eine relativ zur Gesamttringanzahl höhere Fünfringanzahl in ihrem Gerüst haben, eben den kleinen Fullerenen. In diesem Fall würden eventuell weniger Isomerisierungsreaktionen auf dem Weg vom Aromer zur geschlossenen Käfigstruktur notwendig sein. Dies würde allerdings die Annahme, kleine Fullerene bildeten sich aus größeren Fullerenen durch oxidativen Abbau oder Zerfall, nicht stützen. Die kleinen Fullerene würden sich dann wie die großen direkt aus den Aromeren bilden. Bei der Postulierung einer Bildungsreaktion von kleinen Fullerenen über einen Reißverschlußmechanismus sind allerdings die sich ergebenden hohen Ringspannungen zu bedenken.

8 Chlorierte Verbindungen

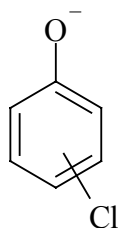
Eine Identifikation chlorhaltiger Verbindungen erfolgt in erster Linie über das Isotopenverhältnis von ^{35}Cl zu ^{37}Cl (3:1). So erkennt man z. B. das Chlorphenolat-Ion ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}^-$) an zwei Signalen im Massenspektrum im Intensitätsverhältnis 3:1 bei $m = 127$ u und 129 u. Würde allerdings ein anderes, unchloriertes Ion der Masse 129 u in hohen Konzentrationen vorliegen, dann würde dieses Signal das des ^{37}Cl -Phenolats überdecken – eine sichere Identifikation der chlorierten Verbindung wäre dann nicht mehr möglich.

Ionen chlorhaltiger Verbindungen konnten nur als negative Ionen nachgewiesen werden, ein Nachweis positiver chlorhaltiger Ionen war nicht möglich. Der Grund dafür, daß positive chlorierte Ionen sich nicht im Massenspektrum finden lassen, liegt wahrscheinlich in ihrer geringen Konzentration. Signale dieser Ionen werden durch Signale unchlorierter Spezies überlagert, so daß die chlorierten Verbindungen nicht mehr als solche zu erkennen sind. Ein Erklärungsversuch über eine deutliche Erhöhung des Ionisierungspotentials oder eine Erniedrigung der Protonenaffinität scheitert, da sich diese Werte durch die Einführung eines Cl-Atoms nur wenig ändern. Im Falle der negativen Ionen hingegen erhöht die Anwesenheit eines Chloratoms die Elektronenaffinität und somit die Nachweisempfindlichkeit des entsprechenden Moleküls. Dabei konnten an aromatischen Molekülen fast ausschließlich Derivate des Phenolat-Ions nachgewiesen werden. Nicht aromatische Ionen konnten, mit Ausnahme des Cl^- und des HCl_2^- , nur als sauerstoffhaltige Verbindungen mit maximal einem C-Atom detektiert werden. Ionen chlorierter PAH, chlorierter Fullerene oder chlorierter Polyine sind nicht nachgewiesen worden. Folgende chlorierte Ionen können in den untersuchten Flammen nachgewiesen werden:

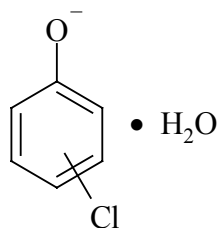
Nicht aromatische Ionen:

- | | | | | |
|-----------------------------|------|------------------------------------|------|-------------------------------|
| • Cl^- | 35 u | HCl_2^- | 71 u | |
| • H_2OCl^- | 53 u | O_2Cl^- | 67 u | HO_2Cl^- 68 u |
| • CH_2OCl^- | 65 u | $\text{CH}_2\text{O}_2\text{Cl}^-$ | 81 u | |

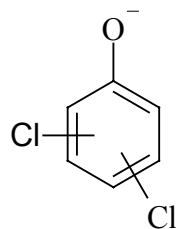
Aromatische Ionen, einfach chloriert:



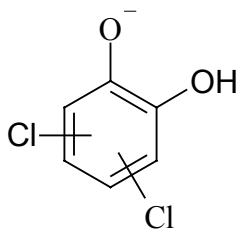
127 u



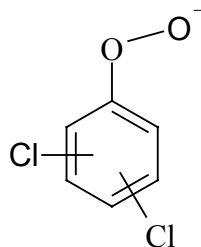
145 u

Aromatische Ionen, zweifach chloriert:

161 u



177 u



Weiterhin werden die Signale der Massen 195/197/199 u vermutlich von einer zweifach chlorierten Verbindung hervorgerufen. Anzumerken ist, daß die chlorierten Verbindungen der Massen 145, 161, 177 und 195 u erst nach dem Einsatz der im Absatz 2.2 beschriebenen Cr-Ni-Stahlsonde nachgewiesen werden konnten. Ein Nachweis mit einer Glassonde, wie sie in vorherigen Untersuchungen verwandt wurde¹⁵, gelang nicht. Eine niedrigere Flammentemperatur, hier verursacht durch die stärkere Kühlung durch die Metallsonde, scheint somit die Bildung von chlorierten Verbindungen zu begünstigen. Die Untersuchung der kühleren Randschichten der Flamme zeigte allerdings kein vermehrtes Auftreten chlorierter Verbindungen oder etwa neuer chlorierter Verbindungen, welche im Zentrum der Flamme nicht nachzuweisen wären.

Insgesamt zeigt die Abwesenheit eines breiten Produktspektrums chlorierter Verbindungen, daß es in der hier untersuchten Flamme kaum zu Chlorierungsreaktionen kommt. Dies ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen neutraler Verbindungen einer Benzol/Chlorbenzol-Flamme mit einem C/O-Verhältnis von 0,8. Burfeindt stellte dabei fest, daß eine Übertragung von Chloratomen auf unchlorierte Kohlenwasserstoffe bzw. deren Radikale praktisch nicht stattfindet.⁴²

9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden negativ und positiv geladene natürliche Flammenionen einer vorgemischten laminaren Benzol/Sauerstoff-Niederdruckflamme mittels Flugzeit-Massenspektrometrie on-line untersucht. Um den Einfluß von Chlor auf die Flammenchemie zu studieren, wurden 10 % des Brennstoffes durch Chlorbenzol ersetzt und die Änderungen in den Intensitäten der gebildeten Ionen beobachtet. Die Substanzklassen der sauerstoffhaltigen Verbindungen, der PAH (**P**olycyclic **A**romatic **H**ydrocarbons) und der Fullerene waren dabei Gegenstand der Untersuchungen. Die Intensitäten dieser Ionen wurden in verschiedenen Abständen von der Brenneroberfläche gemessen und die sich ergebenden Intensitäts-Brennerabstandsprofile miteinander verglichen.

Allgemeiner Chlorbenzoleinfluß

Zu dem allgemeinen Chloreinfluß läßt sich festhalten, daß es durch den Zusatz von Chlorbenzol nicht zu einer meßbaren Temperaturerhöhung in der Vorheizzone der Flamme kommt. Von der Chemilumineszenz-Zone an findet sich zu größeren Brennerabständen hin allerdings eine leichte Temperaturerhöhung. Eine Veränderung der Flammenfarbe oder eine Abhebung der Flamme vom Brenner wird ebenfalls nicht beobachtet. Nur bei brennstoffreicheren Flammen ($C/O = 0,8$) beobachtet man ein leicht verstärktes Rußleuchten am kühleren Rand der Flamme.

Sauerstoffhaltige Verbindungen

Bei den negativen sauerstoffhaltigen Ionen treten in dem Massenbereich von 93 u bis 150 u vier klar voneinander abgesetzte Gruppen auf. Es zeigt sich, daß sich fast alle zugehörigen Strukturen vom Phenolat-Ion oder dem Cyclopentadienolat-Ion ableiten lassen. Bei allen sauerstoffhaltigen negativen Ionen bis zu einer Masse von ca. 150 u bewirkt der Zusatz von Chlorbenzol eine starke Erniedrigung der Intensität, wobei der Intensitätsverlust mit steigendem Sauerstoffgehalt tendenziell abnimmt. Mit steigender Masse der sauerstoffhaltigen Verbindungen zeigt sich die Tendenz, daß durch den Chlorzusatz die Intensität weniger stark abnimmt, oder gar ansteigt. Die durch den Chlorzusatz hervorgerufenen Profilverschiebungen bei den sauerstoffhaltigen Ionen sind nicht einheitlich, und man beobachtet Profilverschiebungen um maximal einen Millimeter sowohl zu größeren sowie auch zu kleineren Brennerabständen hin.

Der Einfluß des Chlorbenzolzusatzes auf die positiven sauerstoffhaltigen Ionen weicht von dem auf die negativen Ionen ab. Man findet zwar ebenfalls einen Abfall in den Intensitäten kleiner sauerstoffhaltiger Ionen, dieser liegt allerdings nur bei 20 bis 40 %. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der negativen Ionen beobachtet man eine Abnahme des Effekts des Chlors auf die Intensitäten mit steigender Masse. Abweichend vom Verhalten der negativen sauerstoffhaltigen Ionen verursacht der Chlorzusatz

bei den positiven sauerstoffhaltige Verbindungen keine nennenswerte Verschiebung der Lage der Profilmaxima.

Insgesamt zeigt sich bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen, daß die positiven Ionen als Sonde für die kleinen sauerstoffhaltigen neutralen Verbindungen angesehen werden können, während das Verhalten der kleinen negativen Ionen nur eingeschränkt die Flammenchemie der Neutralteilchen wiedergibt. Besonders im Falle der chlordotierten Flamme lassen die gemessenen Intensitäten für die negativen Ionen auf eine starke Beeinflussung des Ionisierungsmechanismus durch den Chlorzusatz schließen, was zu einer „verfälschten“ Wiedergabe neutraler Verbindungen führt. Positive sauerstoffhaltige Ionen lassen sich allerdings nicht sehr sensitiv nachweisen und es empfiehlt sich für das Studium dieser Substanzklasse die direkte Messung der ungeladenen Verbindungen unter Einsatz der Kondensationsmethode⁴².

PAH

Auch die Untersuchungen der PAH zeigen, daß die positiven Ionen die Konzentrationen der Neutralverbindungen gut wiedergeben, während die negativen Ionen nur bedingt für die Aufklärung der Reaktionsmechanismen in Flammen geeignet sind. Dabei gestaltet sich vor allen Dingen eine Unterscheidung der sauerstoffhaltigen und der sauerstofffreien negativen Ionen als schwierig. Dies führt dazu, daß nur bei einem Brennerabstand von $h = 9$ mm die PAH^- studiert werden können, die Beobachtung von Wachstumsreaktionen der PAH anhand der negativen Ionen, welche eines Studiums der PAH-Intensitäten bei verschiedenen Abständen vom Brenner bedürfen, läßt sich somit nicht realisieren. Besonders ein Studium des Chloreinflusses auf die PAH-Ionen erfolgt vorzugsweise anhand der positiven Ionen, da die negativen Ionen zwar den positiven Ionen vergleichbare Profilverläufe zeigen, es jedoch starke Abweichungen in den relativen Intensitäten gibt.

Der Zusatz von Chlorbenzol führt bei den positiven PAH-Ionen zu

- a) einer bevorzugten Ausbildung wasserstoffarmer Strukturen;
- b) einer Verlangsamung der PAH-Bildung in der kühleren Vorheizzone der Flamme (bis $h = 4$ mm);
- c) einer Beschleunigung des Reaktionsgeschehens in der heißeren Flammenzone, was in steileren Profilanstiegen und höheren absoluten Intensitäten resultiert.

Anstelle einer Erklärung dieser Beschleunigung der PAH-Bildung über eine katalytische Beschleunigung der Abstraktion von Wasserstoff von stabilen Kohlenwasserstoffen⁷³ durch Cl scheint eine Erklärung über PAH-Wachstumsreaktionen, bei denen HCl-Abspaltungsreaktionen involviert sind, plausibler. Dazu würden Reaktionen des PAH-Wachstums oder intramolekulare Reaktionen, bei denen HCl eliminiert wird, zählen. Der Zusatz von Chlorbenzol bewirkt dann über HCl-Eliminierungsreaktionen die Beschleunigung des PAH-Wachstums und weniger über eine Aktivierung der PAH

durch Radikalbildung. Die Beschleunigung des Reaktionsgeschehens beruht damit vermutlich auf direkten Wachstumsreaktionen des Chlorbenzols unter HCl-Eliminierung, welche schneller ablaufen, als die des unsubstituierten Benzols.

Fullerene

Auch im Falle der Fullerene zeigt sich hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Messungen von neutralen Verbindungen mit denen der Ionen, daß die positiven Ionen die Verläufe der ungeladenen Spezies weit besser wiedergeben. Negative Fulleren-Ionen zeigen nach Erreichen des Profilmaximums sehr flach abfallende Intensitätsverläufe, oder steigen gar, wie im Falle des C_{60}^- , bis weit in die Abgaszone der Flamme hinein an. Damit stimmen die Verläufe nicht mit denen neutraler Verbindungen überein, welche steile Profilabfälle aufweisen.

Der Zusatz von Chlorbenzol hat einen starken Anstieg der Intensitäten in den Profilmaxima kleiner wasserstofffreier negativer Fulleren-Ionen zur Folge. So steigt die Intensität des C_{38}^- um den Faktor 3,7 an. Mit steigender Masse wird diese Intensitätsanhebung geringer und verschwindet bei C_{50}^- . Lediglich C_{60}^- und C_{70}^- zeigen noch mal eine Anhebung der Intensität um einen Faktor von ca. 1,5.

Bei den positiven Fulleren-Ionen führt der Zusatz von Chlorbenzol in dem untersuchten Massenbereich zu einer generellen Anhebung der Intensitäten. Der Grad der Anhebung ist dabei im untersuchten Massenbereich weniger von der Masse, als vom Wasserstoffgehalt der Ionen abhängig. Je wasserstoffärmer die Ionen sind, um so stärker ist die Intensitätsanhebung. Im Falle der geradzahligen wasserstofffreien Fulleren-Ionen werden die Intensitäten um ca. den Faktor drei angehoben. Eine Ausnahme bildet dabei das C_{60}^+ (Faktor zwei) – Fulleren-Ionen mit einem Wasserstoffatom werden um ca. den Faktor zwei in ihrer Intensität angehoben. Bei den ungeraden Ionen findet sich ein ähnliches Verhalten.

Es zeigt sich, daß der Einfluß des Chlorbenzols auf die Fullerenintensitäten gut anhand des von Homann et al. vorgeschlagenen Bildungsmechanismus über die Aromere als Zwischenstufen erklärt werden kann. Dabei könnte Chlorbenzol u. a. durch die im Abschnitt 6.2.2.2 ausgeführte bevorzugte Bildung wasserstoffärmer PAH die Fullerenbildung begünstigen. Diese PAH weisen weniger Buchten als die entsprechenden H-reicheren auf und somit sind weniger Angriffsstellen für eine Ethinaddition an die daraus entstehenden Aromere vorhanden. Ein aus H-armen PAH entstehendes Aromer weist somit weniger Angriffsstellen für bimolekulare Reaktionen auf. Dies könnte zu einer bevorzugten Weiterreaktion des Aromers zu einem Fulleren unter Ringschluß durch sukzessive intramolekulare Wasserstoffabspaltung führen. Eine Weiterreaktion der Aromere zu Ruß, welche eine Konkurrenzreaktion zur Fullerenbildung darstellt, würde somit unterdrückt.

Der Erklärungsansatz, die starken Unterschiede in dem Verhalten der negativen und der positiven Ionen über die Temperaturabhängigkeit der Elektronenanlagerungs- und

Abspaltungsprozesse zu erklären erweist sich als nicht stichhaltig. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß Chlorbenzol auf eine noch nicht verstandene Weise in die Bildungsmechanismen der negativen Ionen eingreift. Untersuchungen der Flammenchemie sollten somit wenn möglich anhand der positiven Ionen erfolgen.

Chlorierte Verbindungen

Es zeigt sich, daß chlorierte Verbindungen nur als negative Ionen nachgewiesen werden können. Positive chlorierte Ionen lassen sich in den Massenspektren nicht identifizieren. Selbst bei den negativen Ionen zeigt sich dabei ein sehr schmales Produktspektrum. So werden an chlorierten aromatischen Verbindungen lediglich Derivate des Phenolat-Ions gefunden – chlorierte PAH-Ionen fehlen gänzlich.

Ein Grund für die geringe Anzahl detektierter chlorierter Ionen liegt in der Überlagerung der Signale chlorierter Verbindungen durch unchlorierter Spezies. Dies machte es schwierig chlorierte Ionen als solche zu identifizieren. Auf der anderen Seite wird aber auch deutlich, daß es in der hier untersuchten Flamme kaum zur Bildung chlorierter Verbindungen kommt, was sich in Übereinstimmung mit Untersuchungen neutraler Verbindungen befindet.⁴²

10 Anhang

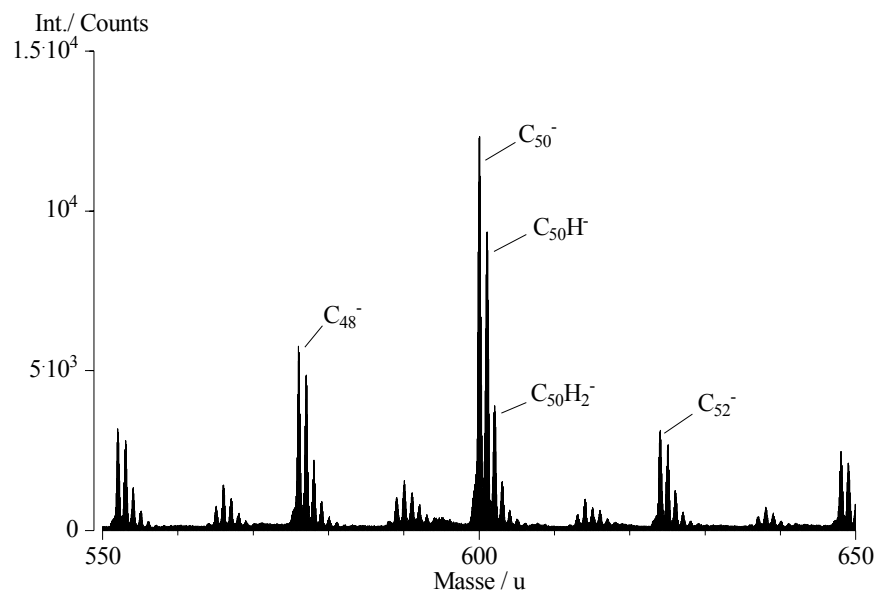


Abbildung A1: Massenspektrum negativer Fulleren-Ionen. Ohne ^{13}C -Isotopenkorrektur. Brennerabstand $h = 12$ mm. Benzol/0,72/42/27.

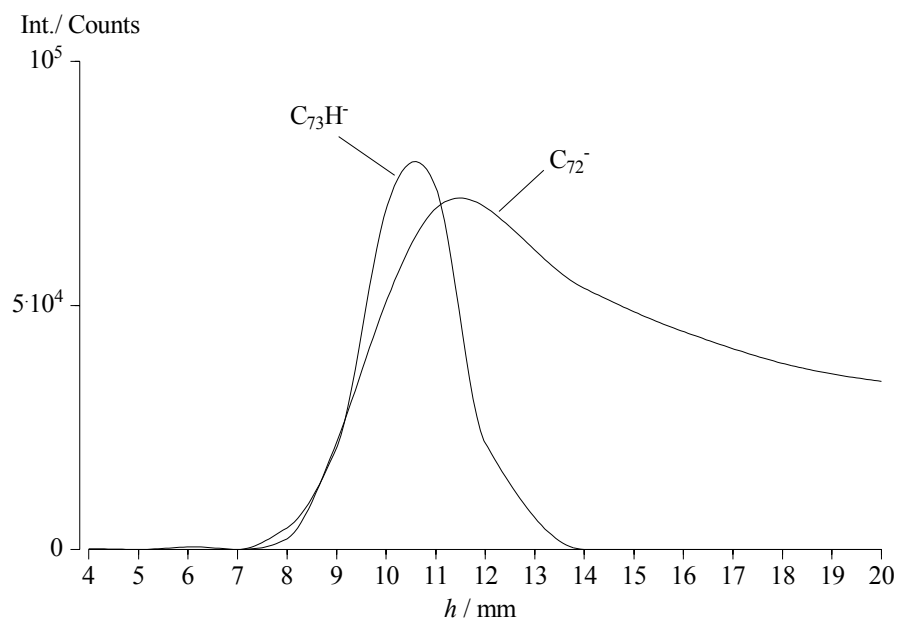


Abbildung A2: Profile der Fulleren-Ionen C_{72}^- und $C_{73}H^-$. Benzol/0,72/42/27.

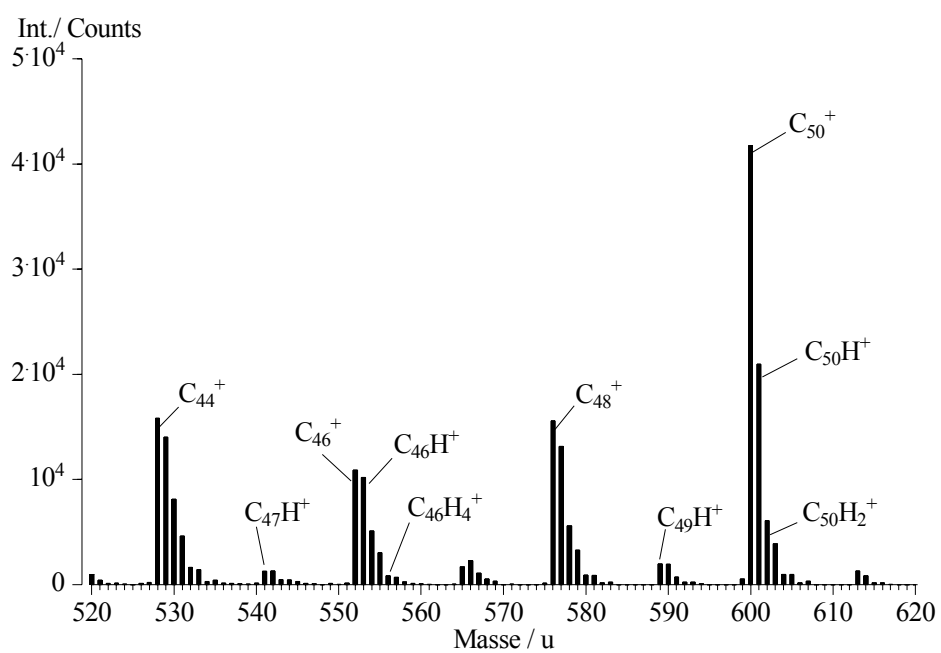


Abbildung A3: Massenspektrum positiver Fulleren-Ionen. Mit ^{13}C -Isotopenkorrektur.
Brennerabstand $h = 14$ mm. Benzol/0,72/42/27.

11 Literaturverzeichnis

- 1 M. J. Castaldi und S. M. Senkan, *Combust. Flame* **104** (1996) 41-50 und dort zitierte Literatur.
- 2 Horst-Henning Grotheer und Robert Louw, in 26th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute 1996 2405-2411.
- 3 J. P. Longwell, in 19th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1982 1339.
- 4 J. B. Howard, J. P. Longwell, J. A. Marr, C. J. Pope, W. F. Busby Jr., A. L. Lafleur und K. Taghizadeh, *Combust. Flame* **101** (1995) 262.
- 5 P. Weilmünster, A. Keller und K.-H. Homann, *Combust. Flame* **116** (1999) 62-83.
- 6 J. Huang und S. M. Senkan, in 26th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute 1996 2335-2341.
- 7 T. Baum, Dissertation, TH Darmstadt 1996.
- 8 A. B. Fialkov, *Prog. Energy Combust. Sci.* **23** (1997) 399-528.
- 9 R. M. Fristrom und P. Van Tiggelen, 17th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute 1979 773-785.
- 10 F. H. Garner, R. Long, A. J. Graham und A. Badakhshan, in 6th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute 1956 802-806.
- 11 W. E. Wilson JR., J. T. O'Donovan und R. M. Fristrom, in 12th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute 1969 929-942.
- 12 Peter Hebgen, Diplomarbeit, TH Darmstadt 1991.
- 13 A. B. Fialkov, I. A. Larionova und B. S. Fialkov, *Proc. Combust. Inst.* **23** (1990) 347.
- 14 U. Boesl, H. J. Neusser, R. Weinkauff und E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **86** (1982) 4857-4863.
- 15 M. Bachmann, Dissertation, TH Darmstadt 1997.
- 16 J. L. Wiza, *Nucl. Inst. Meth.* **162** (1979) 587-601.
- 17 Petra Weilmünster, Dissertation, TH Darmstadt 1994.
- 18 J. Griesheimer, Diplomarbeit, TH Darmstadt 1992.

-
- 19 T. Canic, Dissertation, TH Darmstadt 1998.
 - 20 K.-H. Homann, *Angew. Chem.* **110** (1998) 2572-2590.
 - 21 H. Bockhorn, F. Fetting und H. W. Wenz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87** (1983) 1067-1073.
 - 22 K.-H. Homann, H. Gg Wagner, in 11th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1967 371-379.
 - 23 Gaseous molecular ions: an introduction to elementary processes induced by ionization./ E. Illenberger; J. Momigny. Darmstadt: Steinkopf; New York: Springer, 1992 (Topics in physical chemistry; Vol. 2).
 - 24 H. F. Calcote, In 8th Symposium (International) on Combustion, Williams and Wilkins 1962 184-199.
 - 25 B. A. Schaefer, *Combust. Flame* **54** (1983) 71.
 - 26 H. F. Calcote, F. C. Curzius und W. I. Miller, in 10th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1965 605-619.
 - 27 P. F. Knewstubb, T. M. Sudgen, in 15th Symposium (International) on Combustion, Butterworths, London 1965 247-253.
 - 28 T. A. Cool und P. J. H. Tjossem, *Chem. Phys. Lett.* **111** (1984) 82.
 - 29 D. E. Phippen und K. D. Bayes, *Chem. Phys. Lett.* **164** (1989) 625.
 - 30 Z. Hou und K. D. Bayes, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 5685.
 - 31 Z. Hou und K. D. Bayes, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 1896.
 - 32 T. Heinis, S. Chowdhury und P. Kebarle, *Organic Mass Spectrometry* **28** (1993) 358-365.
 - 33 J. L. Franklin, P. W. Harland: „Gaseous Negative Ions“, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **25** (1974) 485.
 - 34 J. A. Green, *Proc. 26th AGARD Conf. Pisa, Italy* **8** (1965) 191.
 - 35 J. L. Pack, A. V. Phelps, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 1870. In 10th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1965 569. *Bull. Am. Phys. Soc.* **7** (1962) 131.
 - 36 J. N. Rowe, A. P. Mitra, A. J. Ferraro, H. S. Lee, *J. Atmos. Terrestr. Phys.* **36** (1974) 755.
 - 37 J. M. Goodings, N. S. Karellas und C. S. Hassanali, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **89** (1989) 205-226.

-
- 38 A. N. Hayhurst und H. R. N. Jones, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **83** (1987) 1-27.
- 39 S. Löffler, Dissertation, TH Darmstadt 1990.
- 40 P. Gerhardt, Dissertation, TH Darmstadt 1988.
- 41 C. A. McDowell, *Physical Chemistry*, Hrsg.: E. Eyring, D. Henderson und W. Jost, Bd. 3, Academic Press, London (1969).
- 42 J. Burfeindt, Dissertation, TU Darmstadt 2000.
- 43 J. Griesheimer, Dissertation, TU Darmstadt 1997 und dort zitierte Literatur.
- 44 A. Keller, Dissertation, TU Darmstadt 1997.
- 45 Bittner J. D. und J. B. Howard, in 18th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute 1981 1105-1116.
- 46 P. Weilmünster, A. Keller und K.-H. Homann, *Combustion and Flame* **116** (1999) 62-83.
- 47 M. C. Masonjones und A. F. Sarofim, in 26th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1996 823-830.
- 48 M. B. Colket und D. J. Seery, in 25th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1994 883.
- 49 S. E. Stein und A. Fahr, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 3714-3725.
- 50 A. Keller, R. Kovacs und K.-H. Homann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 1667.
- 51 Westbrook C. K., in 19th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute 1982 127-141.
- 52 M. Frenklach, *Combust. Sci. and Tech.* **74** (1990) 283-296 und dort zitierte Literatur.
- 53 J. T. Mc Kinnon und J. B. Howard, *Combust. Sci. and Tech.* **74** (1990) 175-197.
- 54 I. Glassman, in 22th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1989 295-311.
- 55 E. R. Ritter und J. W. Bozzelli, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 2493-2504.
- 56 M. B. Colket und D. J. Seery, in 25th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh 1994 883.
- 57 P. Gerhardt, S. Löffler und K.-H. Homann, *Chem. Phys. Lett.* **137** (1987) 306-310.

-
- 58 Th. Baum, S. Löffler, Ph. Löffler, P. Weilmünster und K.-H. Homann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96** (1992) 841–857.
- 59 J. Ahrens, M. Bachmann, Th. Baum, J. Griesheimer, R. Kovacs, P. Weilmünster und K.-H. Homann, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **138** (1994) 133–148.
- 60 J. Ahrens, R. Kovacs, E. A. Shafranovskii und K.-H. Homann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98** (1994) 265–268.
- 61 R. Kovacs, Dissertation, TH Darmstadt 1996.
- 62 A. B. Fialkov, J. Dennebaum und K.-H. Homann, *Proc. Combust. Inst.* **28** (2000) zur Veröffentlichung.
- 63 Ph. R. Westmoreland, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology 1986.
- 64 U. v. Pidoll, Diplomarbeit, TH Darmstadt 1981.
- 65 S. Matejcik, T. D. Märk, P. Spanel, D. Smith, T. Jaffke und E. Illenberger, *J. Chem. Phys.* **102(6)** (1995) 2516–2521.
- 66 J. B. Howard, *Proc. Combust. Inst.* **24** (1992) 933.
- 67 K.-H. Homann, *Angew. Chem.* **110** (1998) 2572–2590.
- 68 L. T. Scott, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 291–300.
- 69 L. T. Scott und N. H. Roelofs, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5461–5465.
- 70 L. T. Scott, *Pure and Appl. Chem.* **68** (1996) 291–300.
- 71 Ph. Gerhardt, S. Löffler und K.-H. Homann, *Proc. Combust. Inst.* **22** (1988) 395–401.
- 72 M. Bachmann, W. Wiese und K.-H. Homann, *Combust. Flame* **101** (1995) 548–550.
- 73 I. Glassman, *Proc. Combust. Inst.* **22** (1989) 295–311.